

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 137, № 6

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

В. М. Бабич. О распространении волн Рэлея вдоль поверхности однородного упругого тела произвольной формы	1263
А. А. Бовди. О скрещенных произведениях полугруппы и кольца	1267
К. В. Бороздин. Обобщение теоремы Абеля	1270
Б. Б. Венков. О характеристических классах для конечных групп	1274
В. Гаврилов. Об искажении при квазиконформных отображениях	1278
В. П. Глушко. Об одном интегральном неравенстве и соответствующей теореме вложения	1280
В. П. Ильин. Об аппроксимации функций из пространств $\tilde{W}_p^{(1)}(D)$ и $W_p^{(1)}(D)$ непрерывно дифференцируемыми функциями	1283
М. Б. Капилевич. О сингулярных проблемах Гурса в окрестности нулевой и бесконечно удаленной особой характеристики	1287
Хельмут Кох. Группа Гаула локального поля	1291
Ю. И. Левин. О некоторых пространствах аффинной связности, допускающих движения	1295
Ю. В. Линник. Новые варианты и применения дисперсионного метода в бинарных аддитивных задачах	1299
Б. И. Плоткин. Некоторые свойства автоморфизмов нильпотентных групп	1303
А. В. Погорелов. Изометрические преобразования пунктированных выпуклых поверхностей	1307
Ю. Л. Рабинович и С. В. Нестеров. Общий вид линейных дифференциальных уравнений, порядок которых понижается с помощью оператора обобщенного дифференцирования D^α	1309
Н. С. Синюков. Об одном инвариантном преобразовании римановых пространств с общими геодезическими	1312
Л. П. Усольцев. Аналог теоремы Форте — Каца	1315
И. В. Ушакова. Некоторые теоремы единственности для функций субгармонических и мероморфных в единичном круге	1319
В. Е. Шаманский. О решении краевых задач со сложными граничными условиями с помощью простых краевых задач	1323
Е. У. Ясинская. Полуэвклидовы и полунезвклидовы пространства	1327

ГИДРОМЕХАНИКА

Б. С. Когарко. Об одной модели кавитирующей жидкости	1331
--	------

Э. И. Адирович. Распределение гетерозаряда и поля в фотоэлектретах . . .	1335
Г. И. Зельцер. К определению полного момента системы n частиц для конфигурации j^n . . .	1339
Л. М. Лямшев. Об акустическом излучении турбулентного потока при наличии упругих границ . . .	1343
А. Л. Полякова. Плоская звуковая волна конечной амплитуды в движущейся среде . . .	1347
В. Г. Соловьев. О β -распаде сильно деформированных ядер . . .	1350

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. Маленков. К вопросу о структуре жидкой воды . . .	1354
---	------

ХИМИЯ

А. Дембицкий, Т. Сумарокова и М. Усанович. О строении комплексных соединений хлорного олова со сложными эфирами . . .	1357
Н. С. Домбровская, Н. В. Хахлова и Е. А. Алексеева. Пересечение стабильного и неравновесного тетраэдров в семерной взаимной системе Li, Na, Rb, Tl Br, Cl, NO ₃ , SO ₄ . . .	1361
И. Г. Дружинин и А. Акбаев. Система из арсенатов, карбонатов меди и натрия . . .	1364
М. М. Котон и Ф. С. Флоринский. Синтез полимеризующихся сурьмяноорганических акрилатов и метакрилатов . . .	1368
А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин, Р. Б. Материкова, Т. Н. Болотникова, В. М. Чибрикин и Н. М. Бажин. Синтез и некоторые оптико-магнитные свойства полиферроценов . . .	1370
О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Минкин и А. Д. Гарновский. Дипольные моменты имидазола и его производных . . .	1374
Г. А. Равдель, Н. А. Крит, Л. А. Шукина и М. М. Шемякин. Изучение путей синтеза пептидной части эргоалкалоидов . . .	1377
А. В. Топчиев, Г. М. Егорова, В. В. Базилевич и В. П. Евстафьев. Исследование изомерных окталинов . . .	1381
Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и А. Н. Несмеянов. Гомолитическая изомеризация 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропена . . .	1385
М. И. Чудаков. О вторичной ароматической многоядерной структуре лигнина . . .	1389
Ф. Шорм, В. П. Чернецкий, С. Хладек, И. Веселый, И. Смирт. 6-Азацидин и его производные . . .	1393

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник и А. В. Гершингорина. Исследование кинетики каталитического окисления пропилена в акролеин проточно-циркуляционным методом . . .	1396
В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов и А. В. Никольская. Термодинамические свойства сплавов системы железо — теллур в твердом состоянии . . .	1399
В. А. Луненок-Бурмакина, А. П. Потемская и А. И. Бродский. Исследование механизма анодного образования озона из сернокислотных растворов . . .	1402
В. А. Мямлин, В. А. Кибардин и Ю. Я. Гуревич. Влияние магнитного поля на движение частиц в растворах электролитов . . .	1405
С. С. Новиков и Ю. С. Рязанцев. Взаимодействие слабых волн давления с фронтом пламени . . .	1409
Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов и Е. Д. Шукин. О распространении ртути по свободной поверхности цинка в связи с изучением адсорбционного понижения прочности . . .	1413
Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова и Н. С. Докунин. Проявление автономии электронных группировок в спектрах люминесценции сложных молекул . . .	1416
С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Г. В. Эппле и Н. М. Чирков. Кинетика реакции восстановления дифенил- m -толилкарбинола изопропиловым спиртом путем гидридного перехода в системе H ₂ SO ₄ —H ₂ O . . .	1420

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. И. Галант. К вопросу о координационных числах магния в стекле . . .	1424
--	------

ГЕОЛОГИЯ

Г. Г. Мартинсон. О распространении меловых пластинчатожаберных рода Trigonoides в континентальных отложениях Азии . . .	1427
---	------

В. Р. Влодарская и Г. И. Носов. О генетическом типе глинистых минералов в девонских и пермо-триасовых отложениях Камско-Вятской впадины	1430
---	------

ПЕТРОГРАФИЯ

А. К. Матвеев, Е. Г. Мартынов и Ю. Р. Мазор. Зональность контактового метаморфизма каменных углей	1434
---	------

ЛИТОЛОГИЯ

Е. М. Емельянов. Новые данные по осадкам Средиземного моря	1437
Н. В. Логвиненко и В. А. Франк-Каменецкий. Новые данные о так называемом алуштите	1441

ГЕОХИМИЯ

В. В. Мокиевская. Марганец в воде Черного моря	1445
--	------

ЦИТОЛОГИЯ

Л. Б. Левинсон и Л. П. Изакова. Изменение содержания РНК в моторных нервных клетках <i>Callyphora Erythrocephala</i> в зависимости от различного их функционального состояния	1448
---	------

МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. А. Шекоян. Степень распространения и динамика изменений в уровнях антител к некоторым типам ЕСНО- и Коксаки-вирусов у здоровых детей	1452
---	------

БИОФИЗИКА

А. Ф. Иваницкая и З. Н. Фалеева. Влияние гамма-лучей Co^{60} на эпителий кишечника куриного эмбриона в культуре ткани	1456
---	------

БИОХИМИЯ

С. С. Василейский. Хроматографическое изучение диализируемого гемопозитического фактора желудка	1460
И. Д. Иванов. Полярографическая волна и энзиматическая активность протеиназ	1463
В. А. Яковлев и Е. В. Розенгарт. Моделирование эстеразного действия	1467

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. А. Данилова и Е. Н. Давыдова. О действии кобальта на растения	1470
--	------

ЗООЛОГИЯ

Ю. Н. Наточин, В. В. Хлебович и Т. В. Крестинская. Сукциндегидраза в транспортирующих натрий органах беспозвоночных животных	1474
--	------

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. С. Даревский. Об эволюции срастания век у ящериц	1477
Ю. А. Федоров. Влияние фосфорно-кальциевых и фтористых соединений на экспериментальный кариес зубов у белых крыс	1481

ВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Д. Ильичев. Морфо-функциональные особенности наружного уха птиц, ведущих сумеречный и ночной образ жизни	1485
---	------

Указатель статей к тому 137:

Систематический	I—XII
Алфавитный	XIII—XVI

V. M. Babich. Propagation of Rayleigh waves along the surface of a homogeneous elastic body of arbitrary shape	1263
A. A. Bovdi. Crossed products of a semigroup and a ring	1267
K. V. Borozdin. Abel's generalized theorems	1270
B. B. Venkov. Characteristic classes for finite groups	1274
V. Gavrilov. Distortion in quasiconformal mappings	1278
V. P. Glushko. Some integral inequality and the corresponding imbedding theorem	1280
V. P. Il'in. Approximation of functions from $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ and $W_p^{(l)}(D)$ spaces by continuously differentiable functions	1283
M. B. Kapilevich. Goursat's singular problems in the neighbourhood of a zero and infinite singular characteristic	1287
Helmut Koch. The Galois group of a local field	1291
Iu. I. Levin. Some spaces of affine connectivity, admitting of motions	1295
Iu. V. Linnik. New versions and new uses of the dispersion method in binary additive problems	1299
B. I. Plotkin. Certain properties of nilpotent group automorphisms	1303
A. V. Pogorelov. Isometric transformations of dotted convex surfaces	1307
Iu. L. Rabinovich, C. V. Nesterov. The general form of linear differential equations whose order is lowered by means of the D^α operator (operator of generalized differentiation)	1309
N. S. Siniukov. A certain invariant transformation of Riemannian spaces having the same geodesics	1312
L. P. Usol'tsev. An analogue of Forte — Katz's theorem	1315
I. V. Ushakova. Certain uniqueness theorems for functions subharmonic and meromorphic in a unit circle	1319
V. E. Shamanskii. The solution of boundary value problems with complicated boundary conditions by means of simple boundary value problems	1323
E. U. Iasinskaia. Semieucclidean and seminoneucclidean spaces	1327

FLUID MECHANICS

B. S. Kogarko. A model of cavitating liquid	1331
---	------

PHYSICS

E. I. Adirovich. Distribution of heterocharge and field in photoelectrets	1335
G. I. Zel'tser. On the determination of the total moment of a system of n particles for the j^n configuration	1339
L. M. Liamshev. Acoustic radiation from a turbulent flow in the presence of elastic boundaries	1343
A. L. Poliakova. A plane sound-wave of finite amplitude in a moving medium	1347
V. G. Soloviev. β -Decay of strongly deformed nuclei	1350

CRYSTALLOGRAPHY

G. G. Malenkov. On the structure of liquid water	1354
--	------

CHEMISTRY

A. Dembitskii, T. Sumarokova, M. Usanovich. The structure of the complex compounds of tin chloride with esters	1357
N. S. Dombrovskaya, N. V. Khakhlova, E. A. Alexeeva. The intersection of stable and non-equilibrium tetrahedra in a mutual seven-component system of Li, Na, Rb, Tl Br, Cl, NO ₃ , SO ₄	1361
I. G. Druzhinin, A. Akbaev. The system composed of arsenates and carbonates of copper and sodium	1364
M. M. Koton, F. S. Florinskii. The synthesis of organoantimony acrylates and metacrylates capable of polymerization	1368
A. N. Nesmeyanov, V. V. Korshak, V. V. Voevodskii, N. S. Kochetkova, S. L. Sosin, R. B. Materikova, T. N. Bolotnikov, V. M. Chibrikov, N. M. Bazhin. The production and some optical and magnetic properties of polyferrocenes	1370
O. A. Osipov, A. M. Simonov, V. I. Minkin, A. D. Garnovskii. Dipole moments of imidazole and its derivatives	1374
G. A. Ravdel', N. A. Krit, L. A. Shchukina, M. M. Shemiakin. Inquiry into the methods of synthesizing the peptide portion of ergoalkaloids	1377
A. V. Topchiev, G. M. Egorova, V. V. Bazilevich, V. P. Evstafiev. An investigation of isomeric octalines	1381

	Pages
R. Kh. Freidlina, V. N. Kost, T. T. Vasilieva, A. N. Nesmeyanov. Homolytic isomerization of 1-fluoro-1,1-dichlor-2-bromopropene	1385
M. I. Chudakov. Secondary aromatic polynuclear structure of lignin	1389
F. Shorm, V. P. Chernetskii, S. Chladek, I. Veselyi, I. Smrt. 6-Azacytidine and its derivatives	1393

PHYSICAL CHEMISTRY

V. M. Belousov, J. B. Gorokhovatskii, M. J. Rubanik, A. V. Gershingorina. The use of the flow method in studying the kinetics of the catalytic oxidation of propylene to acrolein	1396
V. A. Geiderich, J. I. Gerasimov, A. V. Nikol'skaia. Thermodynamic properties of iron-tellurium alloys in the solid state	1399
V. A. Lunenok-Burmakina, A. P. Potemskaya, A. I. Brodskii. An investigation of the mechanism underlying the anode formation of ozone from sulfuric acid solutions	1402
V. A. Miamlin, V. A. Kibardin, Iu. J. Gurevich. The influence of the magnetic field on the motion of particles in electrolyte solutions	1405
S. S. Novikov, Iu. S. Riazantsev. Interaction between weak pressure waves and the flame front	1409
B. D. Summ, Iu. V. Goriunov, N. V. Pertsov, E. D. Shchukin. Spread of mercury over a free zinc surface, as connected with the study of strength reduction by adsorption	1413
D. N. Shigorin, N. A. Shcheglova, N. S. Dokunikhin. The manifestation of autonomy by electron groupings in the luminescence spectra of complex molecules	1416
S. G. Entelis, R. P. Tiger, G. V. Eppe, N. M. Chirkov. The kinetics of diphenyl- <i>m</i> -tolyl carbinol reduction by isopropyl alcohol through hydride transition in the $H_2SO_4 - H_2O$ system	1420

CHEMICAL TECHNOLOGY

E. I. Galant. On the coordination number of magnesium in glass	1424
--	------

GEOLOGY

G. G. Martinson. On the distribution of Cretaceous Lamellibranchiata of the genus Trigonoides in continental deposits of Asia	1427
---	------

MINERALOGY

V. R. Vlodarskaia, G. I. Nosov. On the genetic type of argillaceous minerals in Devonian and Permian-Triassic deposits of the Kama-Wiatka depression	1430
--	------

PETROGRAPHY

A. K. Matveev, E. G. Martynov, Iu. P. Mazor. The zonality of contact metamorphism of stone coals	1434
--	------

LITOLOGY

E. M. Emelianov. Recent data on sediments of the Mediterranean	1437
N. V. Logvinenko, V. A. Frank-Kamenetskii. New data on the so-called alushtite	1441

GEOCHEMISTRY

V. V. Mokievskaya. Manganese in the waters of the Black Sea	1445
---	------

CYTOLOGY

L. B. Levinson, L. P. Izakova. Variation in RNA content in motor nerve cells of <i>Callyphora cryptocephala</i> as dependent on their different functional condition	1448
--	------

MICROBIOLOGY

L. A. Shekoian. Distribution degree and dynamics of variation in the level of antigens to certain types of ECHO and Q-viruses in healthy infants	1452
--	------

BIOPHYSICS

A. F. Ivanitskaia, Z. N. Faleeva. The effect of γ -rays of Co^{60} on the intestinal epithelium of chick embryos in tissue culture	1456
	1261

- S. S. Vasileiskii. A chromatographic study of the dialyzed hemopoetic factor of the stomach 1460
 I. D. Ivanov. The polarographic wave, and the enzymatic activity of proteinases 1463
 V. A. Iakovlev, E. V. Rosengart. The effect of esterase reduced to a model 1467

PLANT PHYSIOLOGY

- T. A. Danilova, E. N. Davydova. On the effect of cobalt on plants 1470

ZOOLOGY

- Iu. V. Natochin, V. V. Khlebovich, T. V. Krestinskaia. Succinidehydrase in sodium transporting organs of invertebrates 1474

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- I. S. Darevskii. The evolution of eyelid concrescence in lizards 1477
 Iu. A. Fedorov. The effect of phosphorus-calcium and fluorine compounds on experimental caries in white rats 1481

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- V. D. Il'ichev. The morphological and functional peculiarities of the external ear in birds characterized by crepuscular or nocturnal mode of life 1485

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Пересмотрев свою заметку «О невозможности построения линейного полиномиального оператора, дающего приближение порядка наилучшего» ⁽¹⁾, я обнаружил, что метод доказательства теорем 1 и 2 позволяет без каких-либо дополнений получить значительно более интересную теорему, которая в обозначениях и терминологии упомянутой заметки формулируется так:

Теорема. Для того чтобы для функционального пространства типа E можно было построить последовательность линейных тригонометрических полиномиальных операций $U_n(f, x)$, $n=1, 2, \dots$, дающих приближение порядка наилучшего, необходимо и достаточно, чтобы для любой $f \in E$ выполнялось равенство

$$\|f - S_n(f)\| = O(E_n), \quad n = 1, 2, \dots,$$

где $S_n(f)$ — частная сумма ряда Фурье функции $f(x)$ порядка n и E_n — наилучшее приближение $f(x)$ с помощью полинома порядка n в метрике пространства E .

Заметим, что теорема остается справедливой для некоторого более общего класса функциональных пространств, а также для случая гармонического анализа на бикompактных коммутативных топологических группах.

Д. Берман

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Берман, ДАН, 120, № 6 (1958).

В. М. БАБИЧ

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛН РЭЛЕЯ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОРОДНОГО УПРУГОГО ТЕЛА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 XI 1960)

1°. В настоящей статье будут построены решения уравнений динамики упругого тела, обобщающие известные решения Рэлея. Как известно, «классические» волны Рэлея можно рассматривать как наложение двух комплексных плоских волн — продольной и поперечной, подобранных так, что на поверхности полупространства отсутствуют напряжения (1). Если заменить плоскую волну на «лучевое» решение, полупространство — на произвольную аналитическую поверхность, то мы приходим к тому обобщению волн Рэлея, которое здесь рассматривается*.

2°. Пусть $f_0(\xi)$ — функция комплексной переменной ξ , регулярная в верхней полуплоскости, а $f_k(\xi)$ — последовательные интегралы от $f_0(\xi)$. Продольным лучевым решением уравнений теории упругости называется ряд (2, 3)

$$u = \sum_{k=0}^{+\infty} u_{ka}(x, y, z) f_k(t - \tau_a(x, y, z)), \quad (1)$$

причем

$$(\nabla \tau_a)^2 = \frac{1}{a^2} \left(a^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho} \right); \quad (2)$$

$$u_{ka} = u_{ka}^0 + \varphi_k \nabla \tau_a; \quad u_{ka}^0 \perp \nabla \tau_a; \quad u_{ka}^0 = \frac{-M(u_{k-1,a}) + L(u_{k-2,a})}{\lambda + \mu} a^2; \quad (3)$$

$$(\lambda + 2\mu)(2\nabla \varphi_k \nabla \tau_a + \varphi_k \Delta \tau_a) + (M(u_{ka}) - L(u_{k-1,a})) \nabla \tau_a = 0, \quad (4)$$

$$u_{-1} \equiv u_{-2} \equiv 0,$$

где λ и μ — параметры Лямэ,

$$L(u) = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla u) + \mu \Delta u.$$

M — оператор, определенный в работе (2).

Поперечным лучевым решением называется ряд

$$u_b = \sum_{k=0}^{+\infty} u_{kb}(x, y, z) f_k(t - \tau_b(x, y, z)), \quad (5)$$

причем

$$(\nabla \tau_b)^2 = \frac{1}{b^2}, \quad b^2 = \frac{\mu}{\rho}; \quad (6)$$

* В настоящей статье рассматривается только случай однородной среды. Тем же методом можно было бы рассмотреть случай неоднородной упругой среды.

$$\mathbf{u}_{kb} = \mathbf{u}_{kb}^0 + \mathbf{u}_{kb}^1; \quad \mathbf{u}_{kb}^0 \parallel \nabla \tau_b; \quad \mathbf{u}_{kb}^1 \perp \nabla \tau_b; \quad \mathbf{u}_{kb}^0 = \frac{\mathbf{M}(u_{k-1, b}) - \mathbf{L}(u_{k-2, b})}{\lambda + \mu} b^2; \quad (7)$$

роль условия (4) в этом случае играет требование, чтобы составляющая вектора

$$\mathbf{M}(\mathbf{u}_{kb}^0 + \mathbf{u}_{kb}^1) - \mathbf{L}(u_{k-1, b}), \quad (8)$$

перпендикулярная к $\nabla \tau_b$, обратилась в нуль. Если ряды (2) и (5) допускают двукратное почленное дифференцирование, то лучевые решения удовлетворяют уравнениям теории упругости.

3°. Пусть упругое тело ограничено аналитической поверхностью S . Возьмем за τ_a и τ_b решения уравнений (2) и (6), удовлетворяющие условиям

$$\tau_a|_S = \tau_b|_S = \tau_c; \quad \operatorname{Im} \frac{\partial \tau_a}{\partial \mathbf{v}} \Big|_S < 0; \quad \operatorname{Im} \frac{\partial \tau_b}{\partial \mathbf{v}} \Big|_S < 0; \quad (9)$$

$$\operatorname{Im} \tau_c = 0, \quad \nabla(\tau_c, \tau_c) = \frac{1}{c^2}. \quad (10)$$

Здесь \mathbf{v} — внутренняя нормаль, $\nabla(\tau_c, \tau_c)$ — первый дифференциальный параметр функции τ_c на поверхности S , в плоском случае сводящийся к квадрату производной по дуге; c — скорость волн Рэлея.

Очевидно,

$$\frac{\partial \tau_a}{\partial \mathbf{v}} = (-i) \sqrt{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2}}, \quad \frac{\partial \tau_b}{\partial \mathbf{v}} = (-i) \sqrt{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{b^2}}. \quad (11)$$

Введем на поверхности «полугеодезическую» систему координат (4): через каждую точку фиксированной аналитической кривой $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\alpha)$ на поверхности перпендикулярно к ней проведем геодезическую линию. Любая точка M на поверхности вблизи кривой $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\alpha)$ характеризуется двумя параметрами: $\tau = s/c$, где s — длина дуги геодезической от пересечения с кривой $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\alpha)$ до M , и α , характеризующим эту точку пересечения. Точки N вне поверхности S удобно характеризовать величиной ν — расстоянием по нормали от N до S — и параметрами α, τ , характеризующими точку M пересечения нормали, проходящей через N , и поверхности S .

4°. Вектор \mathbf{u}_{kb}^1 удобно искать в виде

$$\mathbf{u}_{kb}^1 = \psi_k \vec{\xi} + \psi_{k\eta} \vec{\eta}, \quad (12)$$

где

$$\vec{\xi} = - \frac{1}{b \sqrt{1 - b^2 (\partial \tau_b / \partial \mathbf{v})^2}} (\vec{\nu}^0 - b^2 \nabla \tau_b (\nabla \tau_b \vec{\nu}^0)), \quad (13)$$

$$\vec{\eta} = \vec{\alpha}^0 - b^2 \nabla \tau_b (\nabla \tau_b \vec{\alpha}^0), \quad (14)$$

где $\vec{\nu}^0$ (соответственно $\vec{\alpha}^0$) — вектор, имеющий в криволинейной координатной системе τ, α, ν контрвариантные составляющие $(0, 0, 1)$ (соответственно $(0, 1, 0)$).

Очевидно, что $\vec{\xi}$ и $\vec{\eta}$ ортогональны к $\nabla \tau_b$ и длина $\vec{\xi}$ равна $1/b$. Условие параллельности вектора (8) и $\nabla \tau_b$ в точках поверхности S эквивалентно равенствам

$$2 \nabla \psi_k \nabla \tau_b + \psi_k \Delta \tau_b - \frac{b_{\alpha\tau}}{c} \psi_{k\eta} + \frac{1}{\rho} (\mathbf{M}(\mathbf{u}_{kb}^0) - \mathbf{L}(u_{k-1, b})) \vec{\xi} = 0, \quad (15)$$

$$2 \nabla \psi_{k\eta} \nabla \tau_b + \psi_{k\eta} \Delta \tau_b + \psi_{k\zeta} \frac{\sqrt{g_{\alpha\alpha}}}{c^2} \left(\frac{\partial \ln \sqrt{g_{\alpha\alpha}}}{\partial \tau} - b_{\alpha\tau} \frac{\partial \tau_b}{\partial \mathbf{v}} \right) + \\ + \frac{c}{b^2} \frac{b_{\alpha\tau} \psi_k}{\sqrt{g_{\alpha\alpha}} c^2} + \frac{1}{\rho} (\mathbf{M}(\mathbf{u}_{kb}^0) - \mathbf{L}(u_{k-1, b})) \vec{\alpha}^0 = 0, \quad (16)$$

где ρ — плотность. Здесь и далее через $g_{\alpha\alpha}, g_{\alpha\tau}, g_{\tau\tau}$ (соответственно $b_{\alpha\alpha}, b_{\alpha\tau}, b_{\tau\tau}$) мы обозначаем коэффициенты первой (соответственно второй) квадратичной формы Гаусса.

5°. Потребуем, чтобы вектор $\mathbf{u} = \mathbf{u}_a + \mathbf{u}_b$ удовлетворял на поверхности S условию отсутствия напряжений:

$$\begin{aligned} & -\lambda (\mathbf{u}_{k+1, a} \nabla \tau_a + \mathbf{u}_{k+1, b} \nabla \tau_b) - 2\mu \left(u_{k+1, a}^v \frac{\partial \tau_a}{\partial v} + u_{k+1, b}^v \frac{\partial \tau_b}{\partial v} \right) + \\ & + \lambda (\nabla u_{ka} + \nabla u_{kb}) + 2\mu \left(\frac{\partial u_{ka}^v}{\partial v} + \frac{\partial u_{kb}^v}{\partial v} + \Gamma_{v\delta}^v u_{ka}^\delta + \Gamma_{v\delta}^v u_{kb}^\delta \right) = 0, \quad (17) \\ & - u_{k+1, a}^\tau \frac{\partial \tau_a}{\partial v} - u_{k+1, b}^\tau \frac{\partial \tau_b}{\partial v} - u_{k+1, a}^v \frac{\partial \tau_a}{\partial \tau} - u_{k+1, b}^v \frac{\partial \tau_b}{\partial \tau} + \frac{\partial u_{ka}^\tau}{\partial v} + \Gamma_{\delta v}^\tau u_{ka}^\delta + \\ & + \frac{\partial u_{kb}^\tau}{\partial v} + \Gamma_{\delta v}^\tau u_{kb}^\delta + \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial u_{ka}^v}{\partial \tau} + \Gamma_{\tau\delta}^v u_{ka}^\delta + \frac{\partial u_{kb}^v}{\partial \tau} + \Gamma_{\tau\delta}^v u_{kb}^\delta \right) = 0 \end{aligned}$$

(третье уравнение не выписано за недостатком места; $\Gamma_{\tau\delta}^v$ — символы Кристоффеля координатной системы τ, α, v ; по повторяющимся индексам подразумевается суммирование; u^τ, u^v — контрвариантные составляющие вектора смещений). Подставляя в (17) вместо \mathbf{u}_{k+1} и \mathbf{u}_k их выражения по формулам (3), (7), (12), получим для нахождения $\varphi_{k+1}, \psi_{k+1}$ систему уравнений с определителем, равным нулю ($\psi_{k+1, \eta}$ находится однозначно через u_{k+1}^0 , u_k из третьего здесь не выписанного уравнения, а определитель равен нулю в силу уравнения Рэлея). Из аналогичного уравнения для φ_k, ψ_k следует, что φ_k и ψ_k определены с точностью до слагаемых:

$$\bar{\varphi}_k = e_1 \chi_k, \quad \bar{\psi}_k = e_2 \chi_k, \quad e_1 = \frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2}, \quad e_2 = \frac{2i}{c} \sqrt{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2}}.$$

Подставим в соотношение (15)

$$\varphi_k = \varphi_k^0 + e_1 \chi_k, \quad \psi_k = \psi_k^0 + e_2 \chi_k$$

(φ_k^0, ψ_k^0 — какие-нибудь значения φ_k и ψ_k , найденные из уравнений, аналогичных (17), где k заменено на $k-1$). Умножая первое уравнение (17) на l_1 , второе на l_2 , где

$$l_1 = \frac{1}{\mu} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right), \quad l_2 = -2i \sqrt{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{b^2}},$$

и складывая, получим необходимые и достаточные условия разрешимости. Они имеют вид

$$A_1 \chi_k + A_2 \frac{d\chi_k}{ds} + A_3 \frac{\partial \varphi_k}{\partial v} + A_4 \frac{\partial \psi_k}{\partial v} + \dots = 0$$

(коэффициенты A_i не выписываем за недостатком места).

Точками обозначены члены, зависящие от $\varphi_k^0, \psi_k^0, u_{ka}^a, u_{kb}^b, u_{k-1, a}^a, u_{k-1, b}^b$. Подставляя сюда значения $\partial \varphi_k / \partial v$ и $\partial \psi_k / \partial v$ из формул (4) и (13), получим обыкновенное дифференциальное уравнение для χ_k .

Выпишем это уравнение в самом важном случае $k=0$:

$$A \frac{d\chi_0}{ds} + \left(B \frac{d \ln g_{\alpha\alpha}}{ds} + C \frac{b_{\tau\tau}}{c^2} + D \frac{b_{\alpha\alpha}}{g_{\alpha\alpha}} \right) \chi_0 = 0. \quad (18)$$

Здесь

$$\begin{aligned} A = & -\frac{8}{c} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right)^2 + \frac{4}{c} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{c^2} \right) \frac{\sqrt{1/c^2 - 1/b^2}}{\sqrt{1/c^2 - 1/a^2}} + \\ & + \frac{4}{c} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right)^2 \frac{\sqrt{1/c^2 - 1/a^2}}{\sqrt{1/c^2 - 1/b^2}}, \quad B = \frac{1}{4} A; \end{aligned} \quad (19)$$

$$C = \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right) \frac{C_1 \partial \tau_a / \partial v + C_2 \partial \tau_b / \partial v}{(1/c^2 - 1/a^2)(1/c^2 - 1/b^2)}, \quad (20)$$

де

$$\begin{aligned} C_1 = & 2 \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) \left(\frac{1}{c^2 b^3} - \frac{1}{b^4} - \frac{1}{c^4} \right), \\ C_2 = & \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) \left(\frac{1}{c^2} - \frac{3}{2b^2} \right) + \frac{2}{c^2} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{b^2} \right) \left(\frac{2}{c^2} - \frac{3}{a^2} \right), \\ D = & \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right) \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{b^2} - \frac{b^2}{c^4} \right) \frac{\partial \tau_a}{\partial v} + \left(\frac{1}{b^2} - \frac{2}{c^2} \right) \frac{b^2}{2} \left(\frac{1}{b^4} + \frac{4}{c^4} \right) \frac{\partial \tau_b}{\partial v}. \end{aligned} \quad (21)$$

Нетрудно показать, что $A > 0$. Коэффициенты C и D чисто мнимы, и поэтому

$$|\chi_0(M)| = |\chi_0(M_0)| \sqrt{\frac{J(M_0)}{J(M)}}, \quad (22)$$

где $J(M) = \sqrt{g_{\alpha\alpha}}$ — коэффициенты расходимости поверхностных лучей, т. е. геодезических линий. Естественно $|\chi_0(M)|$ называть интенсивностью волн Рэлея. Формула (22) аналогична обычным формулам лучевого метода ^(2, 3).

В плоском случае члены с B и D выпадают, $b_{\tau\tau}/c^2$ следует заменить на $1/R$, где R — радиус кривизны границы. Из формулы (22) следует, что в плоском случае интенсивность волны Рэлея не меняется в процессе ее распространения, что естественно было ожидать.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
2 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Франк, Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, гл. 12, 1937. ² В. М. Бабиц, ДАН, 110, № 3 (1956).
³ F. C. Karal, J. B. Keller, J. Acoust. Soc. Am., 31, № 6, 694 (1959).
⁴ П. К. Рашевский, Курс дифференциальной геометрии, гл. VII, М., 1956.
⁵ И. Г. Петровский, ДАН, 47, № 4 (1945). ⁶ J. B. Keller, F. C. Karal, Excitation and Propagation of Surface Waves Inst. of Math. Sci. Div. EM Res. Research Report NEM- 128, Febr. 1959.

А. А. БОВДИ

О СКРЕЩЕННЫХ ПРОИЗВЕДЕНИЯХ ПОЛУГРУППЫ И КОЛЬЦА

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 XII 1960)

Понятие скрещенного произведения, введенное Э. Нётер, широко используется при изучении центральных простых алгебр. В книге Н. Джекобсона ⁽¹⁾ определены скрещенные произведения конечных групп и тел, а А. И. Тихомиров ⁽²⁾ рассматривал скрещенные произведения поля и некоторой полугруппы изоморфизмов этого поля. В настоящей заметке вводятся и изучаются скрещенные произведения произвольного ассоциативного кольца с единицей и произвольной полугруппы с единицей. Групповое кольцо над кольцом с единицей является частным случаем скрещенного произведения группы и кольца и, как оказывается, многие свойства групповых колец остаются справедливыми для любых скрещенных произведений.

Пусть G — произвольная полугруппа с единицей, а K — произвольное ассоциативное кольцо с единицей. Пусть заданы однозначное отображение σ полугруппы G в группу автоморфизмов кольца K и семейство $\rho = \{\rho_{g,h}\}$ ($g, h \in G$) обратимых элементов кольца K , причем удовлетворяются соотношения:

$$1) \rho_{g_1, g_2 g_3} \cdot \rho_{g_2, g_3} = \rho_{g_1 g_2, g_3} \cdot \rho_{g_1, g_2}^{\sigma};$$

$$2) \alpha^{g_1 \sigma \cdot g_2 \sigma} = \rho_{g_1 g_2}^{-1} \cdot \alpha^{(g_1 g_2) \sigma} \cdot \rho_{g_1, g_2}$$

для всех $\alpha \in K$, где $g_1, g_2, g_3 \in G$. Семейство ρ называется с и с т е м о й ф а к т о р о в.

Поставим в соответствие всякому элементу $g \in G$ символ t_g и рассмотрим множество всевозможных сумм вида

$$\sum_{g \in G} t_g \alpha_g \quad (\alpha_g \in K),$$

в котором лишь конечное число коэффициентов α_g отлично от нуля.

$\sum_{g \in G} t_g \alpha_g = \sum_{g \in G} t_g \beta_g$ тогда и только тогда, когда $\alpha_g = \beta_g$ для всех $g \in G$.

Это множество превращается в ассоциативное кольцо, если операции сложения и умножения определены следующим образом:

$$1) \sum_{g \in G} t_g \alpha_g + \sum_{g \in G} t_g \beta_g = \sum_{g \in G} t_g (\alpha_g + \beta_g);$$

$$2) t_g t_h = t_{gh} \rho_{g,h} \quad (g, h \in G);$$

$$3) \alpha t_g = t_g \alpha^{g \sigma} \quad (\alpha \in K),$$

а для произвольных элементов произведение определяется на основании закона дистрибутивности. Это кольцо будем называть с к р е щ е н н ы м п р о и з в е д е н и е м полугруппы G и кольца K при системе факторов ρ и отображении σ и обозначать его через (G, K, ρ, σ) . Очевидно, элемент

$t_1 \rho_{1,1}^{-1}$ является единицей кольца (G, K, ρ, σ) , и если элемент g обратим в полугруппе G , то $t_g^{-1} = (\rho_{1,1} \rho_{g^{-1},g})^{-1} t_{g^{-1}}$.

Если система факторов ρ единичная, т. е. $\rho_{g,h} = 1$ для всех $g, h \in G$, и если σ отображает полугруппу G на единичный автоморфизм кольца K , то скрещенное произведение называется *полугрупповым кольцом* полугруппы G над кольцом K и обозначается $R(G, K)$. Если полугруппа является группой, то полугрупповое кольцо называется *групповым кольцом*.

Капланский ⁽³⁾ поставил несколько проблем о групповых кольцах. Эти проблемы рассматривались затем рядом авторов. На самом деле эти проблемы могут быть сформулированы для много более общего случая скрещенных произведений. В настоящей заметке сообщается ряд свойств скрещенных произведений, в частности относящихся к указанным проблемам.

Будем говорить, что скрещенное произведение (G, K, ρ, σ) полугруппы G и кольца K с единицей содержит только *тривиальные делители единицы*, если все делители единицы в (G, K, ρ, σ) имеют вид $t_g \varepsilon$, где g — обратимый элемент полугруппы G с единицей и ε — делитель единицы кольца K . Элементы указанного вида на самом деле будут делителями единицы.

Полугруппа G называется *правоупорядоченной*, если в ней введена линейная упорядоченность, подчиненная условию: $a < b$ влечет $ax < bx$ для всех $x \in G$.

Теорема 1. Если G — правоупорядоченная полугруппа с сокращением и с единицей, а K — произвольное ассоциативное кольцо без делителей нуля с единицей, то любое скрещенное произведение (G, K, ρ, σ) : 1) является кольцом без делителей нуля; 2) содержит только тривиальные делители единицы; 3) полупросто в смысле Джекобсона.

Как показала М. И. Зайцева ⁽⁴⁾, RN -группа с факторами без кручения ⁽⁵⁾ может быть правоупорядочена. Следовательно, теорема 1 является обобщением полученной автором ⁽¹⁶⁾ другими методами теоремы о групповых кольцах RN -групп. Вопрос о полупростоте групповых колец рассматривали также Виллямайор ⁽⁶⁾ и Амицур ^(7,8).

Теорема 2. Пусть D — произвольное тело и G — упорядоченная группа. Тогда всякое скрещенное произведение (G, D, ρ, σ) можно вложить в тело.

Теорема 2 является обобщением теоремы Мальцева ⁽⁹⁾ — Неймана ⁽¹⁰⁾ о вложении групповой алгебры упорядоченной группы в алгебру с делением. В доказательстве используется метод А. И. Мальцева.

Скрещенные произведения $(G_1, K, \rho_1, \sigma_1)$ и $(G_2, K, \rho_2, \sigma_2)$ называются *изоморфными*, если существует такой изоморфизм φ кольца $(G_1, K, \rho_1, \sigma_1)$ на кольцо $(G_2, K, \rho_2, \sigma_2)$, что

$$\varphi(x\alpha) = \varphi(x)\alpha, \quad \text{где } x \in (G_1, K, \rho_1, \sigma_1), \alpha \in K.$$

Теорема 3. Пусть G_1 и G_2 — правоупорядоченные группы, K — произвольное ассоциативное кольцо без делителей нуля с единицей. Если кольца $(G_1, K, \rho_1, \sigma_1)$ и $(G_2, K, \rho_2, \sigma_2)$ изоморфны, то группы G_1 и G_2 изоморфны в групповом смысле.

Теорема 3 является обобщением теоремы С. Д. Бермана ⁽¹¹⁾ о групповых кольцах абелевых групп без кручения и доказанной автором теоремы о том, что групповое кольцо $R(G, K)$ RN -группы с факторами без кручения над кольцом K с указанными свойствами определяет группу G однозначно с точностью до изоморфизма.

Кольцо K *регулярно* в смысле Дж. Неймана, если для любого $a \in K$ существует такой $x \in K$, что $axa = a$. (Основные свойства регулярных колец см., например, ⁽¹²⁾.)

Теорема 4. Если G — локально конечная группа и K — регулярное кольцо в смысле Дж. Неймана, в котором можно однозначно делить на по-

рядок любого элемента группы G , то любое скрещенное произведение (G, K, ρ, σ) также регулярно и, следовательно, полупросто в смысле Джекобсона.

В случае групповых колец из теоремы 4 вытекает теорема Ауслендера ⁽¹³⁾, доказанная методами гомологической алгебры. Другие доказательства дали в этом случае Мак-Лафлин ⁽¹⁴⁾ и Виллямайор ⁽¹⁵⁾.

Обратная теорема получена лишь для скрещенных произведений специального вида.

Теорема 5. Пусть G — произвольная группа и K — произвольное ассоциативное кольцо с единицей. Если скрещенное произведение $(G, K, 1, \sigma)$ с единичной системой факторов регулярно в смысле Неймана, то группа G локально конечна, а кольцо K регулярно.

Теорема 5 является обобщением теоремы Виллямайора ⁽¹⁵⁾ и доказывается его методом. В случае регулярных групповых колец можно также показать ⁽¹³⁻¹⁵⁾, что в кольце K можно однозначно делить на порядок любого элемента группы G .

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность проф. А. Г. Курошу за руководство настоящей работой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Джекобсон, Теория колец, ИЛ, 1947. ² А. И. Тихомиров, Изв. АН СССР, сер. матем., 5, 297 (1941). ³ J. Kaplansky, Problems in the Theory of Rings, Report of a Conference on Linear Algebras, Washington, 1957. ⁴ М. И. Зайцева, Уч. зап. Шуйск. пед. инст., 6, 205 (1958). ⁵ А. Г. Курош, Теория групп, М., 1953. ⁶ O. Villamayor, Proc. Am. Math. Soc., 10, 27 (1959). ⁷ S. Amitsur, Michigan Math. J., 6, 251 (1959). ⁸ S. Amitsur, Res. Council Israel, Sect. 7 F, 1 (1957/58). ⁹ А. И. Мальцев, ДАН, 60, 1499 (1948). ¹⁰ В. Н. Неуманн, Trans. Am. Math. Soc., 66, 202 (1949). ¹¹ С. Д. Берман, Научн. зап. Ужгородск. унив., 12, 88 (1955). ¹² F. Maeda, Kontinuierliche Geometrie, 1958. ¹³ M. Auslander, Proc. Am. Math. Soc., 8, 658 (1958). ¹⁴ J. E. McLaughlin, Michigan Math. J., 5, 127 (1958). ¹⁵ O. Villamayor, Pacific J. Math., 9, 941 (1959). ¹⁶ А. А. Бовды, Сибирск. матем. журн., 1, 555 (1960).

К. В. БОРОЗДИН

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМЫ АБЕЛЯ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 XII 1960)

В настоящей работе даются две теоремы, развивающие теорему А. Г. Постникова ⁽¹⁾.

Теорема 1. Пусть дан сходящийся ряд $\sum_{i=0}^{\infty} a_i = A$ и пусть дана $f(x)$ такая, что функция $xf(x)$ — непрерывная функция ограниченной вариации на $[0, 1]$. Тогда

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i f(x^i) = Af(1). \quad (1)$$

Доказательство. Непрерывная функция с ограниченным изменением представима в виде разности двух непрерывных неубывающих функций. Поэтому $xf(x) = g(x) - h(x)$, где функции $g(x)$ и $h(x)$ на отрезке $[0, 1]$ положительны, непрерывны и не убывают. Ряд $\sum a_i$ сходящийся; следовательно, при любом $\varepsilon > 0$ найдется такое N , что при $N < n \leq p$ будет всегда $\left| \sum_{i=n}^p a_i \right| < \varepsilon$.

Последовательности $\{g(x^i)\}$ и $\{h(x^i)\}$ на отрезке $[0, 1]$ не возрастают. Применение леммы Абеля к этим двум последовательностям (поочередно) и к ряду $\sum a_i$ дает $|a_n g(x^n) + a_{n+1} g(x^{n+1}) + \dots + a_p g(x^p)| < \varepsilon g(1)$, $|a_n h(x^n) + \dots + a_p h(x^p)| < \varepsilon h(1)$.

Рассмотрим сумму $\sum_{i=n}^p a_i x^i f(x^i)$:

$$\begin{aligned} |a_n x^n f(x^n) + \dots + a_p x^p f(x^p)| &\leq |a_n g(x^n) + \dots + a_p g(x^p)| + \\ &+ |a_n h(x^n) + \dots + a_p h(x^p)| < \varepsilon (g(1) + h(1)). \end{aligned}$$

Итак, для ряда непрерывных функций $\sum a_i x^i f(x^i)$ на отрезке $[0, 1]$ выполнены условия признака Коши равномерной сходимости; следовательно, $\Phi(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i f(x^i)$ непрерывна на $[0, 1]$. Поэтому

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} \Phi(x) = \Phi(1) = Af(1),$$

что и требовалось доказать.

Теорема 2. Пусть задано $\alpha > 0$ и пусть

$$\sum_{k=0}^n a_k \sim \frac{n^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)}, \quad \text{где } n \rightarrow \infty. \quad (2)$$

Пусть задана функция $f(x)$ такая, что при некотором $\beta \in [0, 1]$ выражение $x^\beta f(x)$ будет представлять на отрезке $[0, 1]$ непрерывную функцию ограниченной вариации. Тогда

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} (1-x)^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k f(x^k) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^1 f(x) \left(\ln \frac{1}{x}\right)^{\alpha-1} dx. \quad (3)$$

При доказательстве этой теоремы понадобится лемма.

Лемма. Пусть задано $\alpha > 0$ и пусть $0 \leq \beta < 1$; пусть функция $\varphi(x)$ непрерывна на $[0, 1]$. Тогда

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} (1-x)^\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^k \varphi(x^k) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^1 x^{-\beta} \varphi(x) \left(\ln \frac{1}{x}\right)^{\alpha-1} dx. \quad (4)$$

Доказательство леммы. При $|x| < 1$ справедливо разложение

$$\frac{1}{(1-x)^\alpha} = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{1 \cdot 2} x^2 + \dots + \frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(n+1)} x^n + \dots \quad (5)$$

Легко установить, что при $n \rightarrow \infty$

$$\frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(n+1)} \sim \frac{n^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \left(1 + O\left(\frac{1}{n}\right)\right). \quad (6)$$

Из (6) и (5) следует, что для функции $\Phi_\alpha(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} x^n$, где $x \in [0, 1]$, справедливо соотношение

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} (1-x)^\alpha \Phi_\alpha(x) = 1. \quad (7)$$

Рассмотрим однопараметрическое семейство функций распределения $F_x(u)$, где параметр $x \in (0, 1)$, определяемых следующим образом:

а) в точках $u = x^n$, где $n = 1, 2, \dots$, $F_x(u)$ имеет скачки, равные $\frac{1}{\Phi_\alpha(x^{1-\beta})} \frac{n^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^n$;

б) в остальных точках интервала $u \in (-\infty, \infty)$ функция $F_x(u)$ постоянна и, в частности, $F_x(0) = 0$. Скачки функции $F_x(u)$ имеют место только на интервале $(0, 1)$; сумма их

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\Phi_\alpha(x^{1-\beta})} \frac{n^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^n = 1.$$

Покажем, что $F_x(u) \xrightarrow{x \rightarrow 1-0} F(u)$, где $F(u)$ — тоже функция распределения; так как вне интервала $(0, 1)$ все $F_x(u)$ совпадают, то нуждается в исследовании только этот интервал.

$$F_x(u) = \sum_{x^n \leq u} \frac{1}{\Phi_\alpha(x^{1-\beta})} \frac{n^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^n = \frac{1}{\Phi_\alpha(x^{1-\beta}) \Gamma(\alpha)} \sum_{n \geq \ln u / \ln x} n^{\alpha-1} (x^{1-\beta})^n. \quad (8)$$

Можно доказать, что при $x \rightarrow 1 - 0$

$$\sum_{n=[\ln u/\ln x+1]}^{\infty} n^{\alpha-1} (x^{1-\beta})^n = \int_{\ln u/\ln x}^{\infty} t^{\alpha-1} (x^{1-\beta})^t dt + O\left(\left(\ln \frac{1}{x}\right)^{1-\alpha}\right),$$

и, если учесть известные соотношения

$$\ln \frac{1}{x} \sim 1 - x, \quad 1 - x^{1-\beta} \sim (1 - \beta)(1 - x),$$

то (8) дает

$$F(u) = \lim_{x \rightarrow 1-0} F_x(u) = \frac{(1-\beta)^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \int_0^u v^{1-\beta} \left(\ln \frac{1}{v}\right)^{\alpha-1} dv. \quad (9)$$

Очевидно, что для семейства $F_x(u)$ условия второй теоремы Хелли (2) выполнены, и, следовательно, справедливо соотношение:

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} \int_0^1 \varphi(u) dF_x(u) = \int_0^1 \varphi(u) dF(u). \quad (10)$$

Соотношение (4) является следствием соотношений (10), (8) и (9).

Доказательство теоремы 2. Функцию $\varphi(x) = x^\beta f(x)$, как непрерывную функцию ограниченной вариации, можно представить в виде $\varphi(x) = \varphi_1(x) - \varphi_2(x)$, где $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ на отрезке $[0, 1]$ непрерывны, неотрицательны и не убывают.

Очевидно, что при $\alpha > 0$ и $n \rightarrow \infty$

$$\sum_{k=1}^n \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \sim \frac{n^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}. \quad (11)$$

Введем обозначения:

$$s_n = \sum_{k=0}^n a_k, \quad \psi_n = \sum_{k=1}^n \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}. \quad (12)$$

Из (2), (11) и (12) следует

$$s_n \sim \psi_n. \quad (13)$$

Фиксируем $\varepsilon > 0$; при $n > N(\varepsilon)$ в силу (13) справедливо

$$|s_n - \psi_n| < \varepsilon \psi_n. \quad (14)$$

Правые части (3) и (4) одинаковы (так как $\varphi(x) = x^\beta f(x)$); докажем эквивалентность левых частей при $x \rightarrow 1-0$. Обозначим

$$\begin{aligned} W[\varphi_i(x)] &= \left| (1-x)^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} a_k (x^{1-\beta})^k \varphi_i(x^k) - \right. \\ &\quad \left. - (1-x)^\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^k \varphi_i(x^k) \right|; \end{aligned}$$

тогда

$$W[\varphi(x)] \leq W[\varphi_1(x)] + W[\varphi_2(x)], \quad (15)$$

$$\begin{aligned} W[\varphi_1(x)] &= (1-x)^\alpha \left| s_0 \varphi_1(1) + \sum_{k=1}^{\infty} (s_k - s_{k-1}) (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{k=1}^{\infty} (\psi_k - \psi_{k-1}) (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) \right| = (1-x)^\alpha \left| \sum_{k=0}^{\infty} (s_k - \psi_k) \{(x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) - \right. \end{aligned}$$

$$- (x^{1-\beta})^{k+1} \varphi_1(x^{k+1}) \Big| \leq (1-x)^\alpha \Big| \sum_{k=0}^N (s_k - \psi_k) \{ (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) - \\ - (x^{1-\beta})^{k+1} \varphi_1(x^{k+1}) \} \Big| + \varepsilon (1-x)^\alpha \sum_{N+1}^{\infty} \psi_k \Big| (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) - (x^{1-\beta})^{k+1} \varphi_1(x^{k+1}) \Big|.$$

На отрезке $[0,1]$ функция $\varphi_1(x)$ — неубывающая. Поэтому

$$W[\varphi_1(x)] < (1-x)^\alpha \Big| \sum_{k=0}^N (s_k - \psi_k) \{ (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k) - (x^{1-\beta})^{k+1} \varphi_1(x^{k+1}) \} \Big| + \\ + \varepsilon (1-x)^\alpha \psi_{N+1} (x^{1-\beta})^{N+1} \varphi_1(x^{N+1}) + \varepsilon (1-x)^\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^k \varphi_1(x^k).$$

Здесь первые два слагаемых правой части при $x \rightarrow 1$ стремятся к 0, а к третьему применяем лемму (формула (4)):

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow 1-0} W[\varphi_1(x)] \leq \frac{\varepsilon}{\Gamma(\alpha)} \int_0^1 x^{-\beta} \varphi_1(x) \left(\ln \frac{1}{x} \right)^{\alpha-1} dx = \varepsilon M_1.$$

Аналогичное неравенство устанавливается и для $W[\varphi_2(x)]$.

Обозначим $M = M_1 + M_2$, тогда $\overline{\lim}_{x \rightarrow 1-0} W[\varphi(x)] \leq \varepsilon M$, где M — постоянное, а ε произвольно мало. Следовательно,

$$\lim_{x \rightarrow 1-0} (1-x)^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k f(x^k) = \lim_{x \rightarrow 1-0} (1-x)^\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} (x^{1-\beta})^k \varphi(x^k) = \\ = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^1 f(x) \left(\ln \frac{1}{x} \right)^{\alpha-1} dx,$$

что и требовалось доказать.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Постников, ДАН, 96, № 5, 913 (1954). ² В. И. Гливенко, Интеграл Стильтеса, М.—Л., 1936.

Б. Б. ВЕНКОВ

О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КЛАССАХ ДЛЯ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 18 XI 1960)

Пусть G — конечная группа, ω — комплексное линейное представление группы G . В настоящей заметке представлению ω сопоставляется элемент $c(\omega) \in H^*(G, \mathbb{Z})$ — его характеристический класс. Это сопоставление обладает всеми обычными свойствами характеристических классов. В отличие от топологической ситуации, характеристические классы, рассматриваемые здесь, вполне определяют сами представления и являются таким образом гомологическим эквивалентом характеров конечной группы.

1. Пусть $\omega_1, \dots, \omega_k$ — все неприводимые комплексные представления конечной группы G . Модуль $K(G) = \{n_1\omega_1 + \dots + n_k\omega_k\}$, где n_i — целые, относительно тензорного произведения представлений становится коммутативным кольцом — кольцом представлений группы G . Обозначим через $K^+(G)$ полугруппу в $K(G)$, состоящую из представлений (т. е. из элементов с $n_i \geq 0$). Операция взятия внешней степени превращает $K(G)$ в λ -кольцо в смысле Гротендика ⁽¹⁾. Иными словами, в $K(G)$ определены отображения $\lambda^i: K(G) \rightarrow K(G)$ ($i \geq 0$), обладающие свойствами

$$\lambda^0(x) = 1, \quad \lambda^1(x) = x, \quad \lambda^n(x+y) = \sum_{i+j=n} \lambda^i(x)\lambda^j(y).$$

На $K^+(G)$ отображения λ^i задаются формулой $\lambda^i(\omega) = \Lambda^i \omega$. Если заданы две группы G_1, G_2 и гомоморфизм $\varphi: G_1 \rightarrow G_2$, то отображение $\omega_2 \rightarrow \varphi^* \omega_2$ естественным образом продолжается до гомоморфизма λ -колец $\varphi': K(G_2) \rightarrow K(G_1)$; таким образом, операцию $K(G)$ можно рассматривать как контравариантный функтор из категории конечных групп \mathfrak{G} в категорию λ -колец \mathfrak{K} .

Построим еще один контравариантный функтор $\tilde{A}: \mathfrak{G} \rightarrow \mathfrak{K}$. Пусть $A = \sum_{i \geq 0} A^i$ — коммутативное градуированное кольцо с единицей;

$\hat{A} = \prod_{i \geq 0} A^i$ — кольцо формальных степенных рядов $\sum_{i=0}^{\infty} a_i t^i$, $a_i \in A^i$; $1 + \hat{A}^+$ —

подгруппа мультипликативной группы \hat{A} , образованная рядами с $a_0 = 1$ и записанная аддитивно. Следуя Гротендику ⁽¹⁾, в аддитивную группу $\tilde{A} = Z \times (1 + \hat{A}^+)$ можно ввести структуру коммутативного λ -кольца с помощью универсальных формул (тех же самых, которые выражают характеристические классы Чженя тензорного произведения и внешней степени векторных расслоений через классы Чженя сомножителей). Пусть G — ко-

нечная группа; возьмем в качестве $A(G) = \sum_{i=0}^{\infty} H^{2i}(G, \mathbb{Z})$ и обозначим получающийся контравариантный функтор $G \rightarrow \tilde{A}(G)$ из \mathfrak{G} в \mathfrak{K} через \tilde{A} .

Из сказанного выше следует, что разумное определение характеристических классов для конечных групп должно быть натуральным преобразованием функторов $K \rightarrow \tilde{A}$.

2. Для конечной группы G обозначим через B_G пространство Эйленберга — Маклейна $K(G, 1)$, т. е. клеточный комплекс с $\pi_1(B_G) = G$ и $\pi_i(B_G) = 0$ при $i > 1$. Универсальное накрывающее пространство E_G для B_G можно рассматривать как главное косое произведение с группой G . Пусть $\omega \in K^+(G)$; ω можно рассматривать как класс гомоморфизмов $\omega: G \rightarrow U(n)$ (относительно внутренних автоморфизмов $U(n)$; $U(n)$ — унитарная группа). Этот гомоморфизм порождает комплексный векторный n -пучок χ_ω с базой B_G . По определению, будем считать характеристическими классами для ω характеристические классы Чженя пучка χ_ω , $c(\omega) = c(\chi_\omega) = \sum_{i=0}^n c_i(\chi_\omega)$, $c_i(\chi_\omega) \in H^{2i}(B_G, \mathbb{Z}) = H^{2i}(G, \mathbb{Z})$. Или, иначе, если обозначить через $B_{U(n)}$ классифицирующее пространство для унитарной группы $U(n)$, то, как известно, $H^*(B_{U(n)}, \mathbb{Z})$ является кольцом полиномов от универсальных классов Чженя y_i , $H^*(B_{U(n)}, \mathbb{Z}) = \mathbb{Z}[y_1, \dots, y_n]$, $\deg y_i = 2i$. Гомоморфизм $G \xrightarrow{\omega} U(n)$ порождает гомоморфизм ограничения $H^*(B_{U(n)}, \mathbb{Z}) \xrightarrow{\omega^*} H^*(G, \mathbb{Z})$, тогда $c_i(\omega) = \omega^* y_i$. Положим $\tilde{c}(\omega) = (n, c(\omega)) \in \tilde{A}(G)$ и продолжим \tilde{c} обычным образом на все $K(G)$.

Теорема 1. \tilde{c} является натуральным преобразованием функтора K в функтор \tilde{A} .

Из формул $\chi_{\omega+\omega'} = \chi_\omega + \chi_{\omega'}$, $\chi_{\omega\omega'} = \chi_\omega \otimes \chi_{\omega'}$, $\chi_{\lambda^p \omega} = \Lambda^p \chi_\omega$ следует, что $\tilde{c}(\omega + \omega') = \tilde{c}(\omega) + \tilde{c}(\omega')$, $\tilde{c}(\omega \otimes \omega') = \tilde{c}(\omega) \cdot \tilde{c}(\omega')$, $\tilde{c}(\Lambda^p \omega) = \Lambda^p \tilde{c}(\omega)$; это доказывает, что отображение

$$\tilde{c}_G: K(G) \rightarrow \tilde{A}(G) \quad (1)$$

является гомоморфизмом λ -колец. То, что \tilde{c}_G функторно зависит от G , проверяется непосредственно.

Теорема 2. Для любой конечной группы G гомоморфизм (1) является изоморфизмом.

Иными словами, два представления ω и ω' одинаковой степени n совпадают, если равны их характеристические классы $c(\omega) = c(\omega')$. Для циклических групп это проверяется непосредственным подсчетом, для общих групп следует из существования характеров.

Если ω^* — комплексно сопряженное представление для ω , то $c(\omega^*) = (-1)^i c_i(\omega)$, поэтому для вещественных представлений $\omega = 2c_{2k+1}(\omega) = 0$. В частности, если G — группа нечетного порядка, ω — вещественное представление, то $c_{2k+1}(\omega) = 0$.

3. Этот пункт посвящен вычислению характеристических классов по модулю модулю для регулярного представления.

Пусть G — группа порядка n ; p — фиксированный простой делитель n ; $\omega = \omega(G)$ — регулярное представление группы G ; $c(G) = \sum_{i=0}^n c_i(\omega)$ — характеристический класс ω ; $c(G)_p$ — характеристический класс ω по модулю p , т. е. образ $c(G)$ при гомоморфизме i , индуцированном гомоморфизмом коэффициентов $\mathbb{Z} \xrightarrow{i} \mathbb{Z}_p$; $P^!: H^n(G, \mathbb{Z}_p) \rightarrow H^{n+2l(p-1)}(G, \mathbb{Z}_p)$ — приведение степени Стиррода. Для вычисления класса $c(G)_p$ достаточно ограничиться p -группами; действительно, пусть π — силовская p -подгруппа группы G , $n = p^k q$, $(p, q) = 1$, $\text{ord } \pi = p^k$, гомоморфизм ограничения $(G, \mathbb{Z}_p) \rightarrow H^*(\pi, \mathbb{Z}_p)$ является вложением и, в силу свойства естественности характеристических классов, $c(G)_p = (c(\pi)_p)^q$.

Теорема 3. Пусть G — p -группа порядка $n = p^k > 2$; $c(G) = \sum_{i=0}^n c_i(G)$ — характеристический класс регулярного представления G по $\text{mod } p$. Тогда $c_i(G) = 0$ за исключением, возможно, следующих размерностей:

$$c_{p^k - p^{k-1}}(G), c_{p^k - p^{k-2}}(G), \dots, c_{p^k - 1}(G);$$

при этом

$$c_{p^k - p^s}(G) = P^l(c_{p^k - p^{k-1}}(G)), \quad \text{где } l = p^s(1 + p + \dots + p^{k-s-2}).$$

Доказательство теоремы основано на двух леммах.

Лемма 1. Если $G = Z_p$, то $c(Z_p)_p = 1 - \xi^{p-1}$, где ξ — образующая группы $H^2(Z_p, Z_p)$. Если $G = G_1 \times Z_p$, $n = \text{ord } G_1$, $c(G_1)_p = 1 + \omega_1 + \dots + \omega_n$, то

$$c(G)_p = (1 - \xi^{p-1})^n + \sigma_1(1 - \xi^{p-1})^{n-1} + \dots + \sigma_n,$$

где

$$\sigma_l = P^l(\omega_l) - c_l^1 \xi^{p-1} P^{l-1}(\omega_l) + \dots + (-1)^l \xi^{l(p-1)} P^0(\omega_l).$$

Лемма следует из явных формул для характеристических классов тензорного произведения представлений и из явных выражений для операций Стиррода от характеристических классов ⁽²⁾.

Следующая лемма носит чисто комбинаторный характер.

Лемма 2. Пусть $\sigma_1, \dots, \sigma_n$ — элементарные симметрические функции от переменных x_1, \dots, x_n , $F(x_1, \dots, x_n)$ — симметрический полином с типичным членом $x_1^p \dots x_k^p x_{k+1} \dots x_i$; тогда

$$F(x_1, \dots, x_n) = A \sigma_j + f(\sigma_1, \dots, \sigma_{j-1}),$$

где $A = \pm j \frac{(i-1)!}{(i-k)! k!}$, $j = (p-1)k + i$.

Наметим доказательство теоремы. Из леммы 2 и формул Бореля—Серра ⁽²⁾ для приведенных степеней Стиррода от характеристических классов следует, что для доказательства теоремы достаточно доказать, что $c_i(G)_p = 0$ при $i < p^k - p^{k-1}$. Лемма 1 позволяет свести этот факт к случаю, когда G имеет вид $G = G_1 \times Z_p$. Пусть ξ — представление G первой степени, индуцированное представлением Z_p ; ω — регулярное представление G ; тогда $\xi \otimes \omega = \omega$, и утверждение следует из явных формул для характеристического класса в левой части равенства и из алгебраической независимости образующей $\xi \in H^2(Z_p, Z_p) \subset H^2(G, Z_p)$ над алгеброй $H^*(G_1, Z_p)$.

Таким образом, если G — конечная группа порядка $p^k q$, $(p, q) = 1$, то первый нетривиальный характеристический класс $\text{mod } p$ в $c(G)$ имеет размерность $(p^k - p^{k-1})q$. Легко видеть, что он всегда отличен от нуля и даже имеет бесконечный порядок (мультипликативный). Если H — подгруппа порядка $p^l t$, то $i(G, H) c_{(p^k - p^{k-1})q}(G)_p = (c_{(p^l - p^{l-1})t}(H)_p)^{(G:H)}$ в частности, имеет место следующее

Следствие 1. Пусть G — группа порядка $p^k q$, $(p, q) = 1$; тогда для любой подгруппы H гомоморфизм ограничения

$$i(G : H) : H^{(p^k - p^{k-1})q}(G, Z_p) \rightarrow H^{(p^k - p^{k-1})q}(H, Z_p)$$

отличен от нуля.

Легко видеть, что индекс $(p^k - p^{k-1})q$ не может быть, вообще говоря, уменьшен.

Характеристические классы полезны также для вычисления когомологий однородных пространств $U(n)/G$, где G — конечная группа. Укажем простой результат такого типа.

С л е д с т в и е 2. Пусть $G \subseteq U(n)$ — конечная подгруппа порядка $n = p^h q$ унитарной группы, соответствующая регулярному представлению; тогда до размерности $2(p^h - p^{h-1})q - 2$

$$H^*(U(n)/G, \mathbb{Z}_p) \approx H^*(U(n), \mathbb{Z}_p) \otimes H^*(G, \mathbb{Z}_p).$$

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Grothendieck, Bull. Soc. math. France, 86, 2, 137 (1958). ² Расслоенные пространства и их приложения, М., 1958, стр. 247—281.

В. ГАВРИЛОВ

ОБ ИСКАЖЕНИИ ПРИ КВАЗИКОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЯХ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 2 XII 1960)

1. В заметке рассматриваются класс Q -квазиконформных отображений и классы квазиконформных отображений в среднем, введенные в ⁽¹⁾.

Под Q -квазиконформным отображением $W = T(z)$ плоской односвязной области D на такую же область Δ будем понимать сохраняющее ориентацию топологическое соответствие этих областей, при котором выполнены неравенства

$$Q^{-1} \bmod \Omega(z) \leq \bmod T\{\Omega(z)\} \leq Q \bmod \Omega(z),$$

где $\Omega(z)$ — произвольный четырехугольник, содержащийся в D вместе со своей границей.

Основная теорема М. А. Лаврентьева, устанавливая равностепенную непрерывность Q -квазиконформных отображений в односвязных областях с жордановой границей, давала также и оценку искажения расстояния между точками области по модулю. Последующие авторы, уточняя эту оценку, привели ее к виду ⁽²⁾: если $w = T(z)$ есть Q -квазиконформное отображение круга $|z| < 1$ на круг $|w| < 1$, $T(0) = 0$, то имеет место неравенство

$$|T(z_1) - T(z_2)| \leq A |z_1 - z_2|^{1/Q},$$

точное в смысле порядка. Константа A такова, что $16^{1-1/Q} \leq A < 16$.

Вывод этого неравенства существенным образом опирался на известную оценку сверху функции Тайхмюллера $\varphi_Q(z)$ в неравенстве $|T(z)| \leq \varphi_Q(|z|)$, точном в том смысле, что для любой точки z_0 , $|z_0| < 1$, существует Q -квазиконформное отображение $\tilde{T}(z)$ круга $|z| < 1$ на себя, для которого $|\tilde{T}(z_0)| = \varphi_Q(|z_0|)$. Эта оценка известна:

$$\varphi_Q(|z|) \leq 4 |z|^{1/Q}.$$

Однако совсем недавно было получено ⁽³⁾ замечательное неравенство

$$|T(z)| \leq 4^{1-1/Q} |z|^{1/Q}.$$

Сравнивая его с предыдущей оценкой, получим, что

$$\varphi_Q(|z|) \leq 4^{1-1/Q} |z|^{1/Q}.$$

Проводя доказательство в ⁽²⁾ с новой оценкой функции $\varphi_Q(r)$, получим окончательный вид теоремы М. А. Лаврентьева:

Теорема (об искажении модулей). Если $w = T(z)$ есть Q -квазиконформное отображение круга $|z| < 1$ на круг $|w| < 1$, $T(0) = 0$, то для

любых точек z_1, z_2 из $|z| < 1$ имеет место неравенство

$$16^{-Q+1} |z_1 - z_2|^Q \leq |T(z_1) - T(z_2)| \leq 16^{1-1/Q} |z_1 - z_2|^{1/Q}. \quad (1)$$

Ни порядок, ни константу в (1) улучшить нельзя.

Наряду с приведенной теоремой имеют место оценки искажения величин углов при Q -квазиконформных отображениях.

Теорема 1. При Q -квазиконформном отображении круга $|z| < 1$ на себя образ некасательного к единичной окружности пути, заканчивающегося в некоторой точке на ней, останется некасательным путем к единичной окружности ⁽⁴⁾, а величины α, β соответствующих углов между этими путями и единичной окружностью связаны между собой неравенством

$$(4\pi)^{-Q+1} \left(\frac{\pi}{4}\right)^Q \alpha^Q < \beta < (4\pi)^{1-1/Q} \frac{4}{\pi} \alpha^{1/Q}, \quad (2)$$

в котором степенной порядок с показателем $1/Q$ точен.

Для случая Q -квазиконформного отображения полосы $0 \leq \text{Im } z \leq 1$ на себя с сохранением точек $\pm \infty$ эта теорема есть уточнение соответствующего результата в ⁽⁴⁾, и доказательство ее в этом случае опирается на неравенство (1) и простые оценки конформных отображений.

2. Рассмотрим теперь введенные в ⁽¹⁾ классы квазиконформных отображений в среднем. Пусть $\zeta = \zeta(z)$ есть дифференцируемое отображение круга $|z| < 1$ на себя с отличным от нуля якобианом. При произвольном действительном $m \geq 1$ определим

$$\text{Im}(\zeta) = \frac{1}{\pi} \iint_{|z| < 1} \left(\frac{|p|^2 + |q|^2}{|p|^2 - |q|^2} \right)^m d\xi d\eta,$$

где $p(z)$ и $q(\bar{z})$ — комплексные производные функции $\zeta = \zeta(z)$, рассмотренные в точке $z(\xi)$, $\zeta = \xi + i\eta$.

Следуя Альфорсу ⁽¹⁾, скажем, что отображение $\zeta = \zeta(z)$ принадлежит классу $Q_m(K)$, если $\text{Im}(\zeta) \leq K^m$ при некотором $K \geq 1$. Замыкание класса $Q_m(K)$ по отношению к равномерной сходимости на компактных подмножествах в $|z| < 1$ обозначим $\bar{Q}_m(K)$.

Альфортс доказал равностепенную непрерывность в $|z| < 1$ отображений классов $\bar{Q}_m(K)$, $m > 2$. Видоизменяя это доказательство, можно получить равностепенную непрерывность отображений классов $\bar{Q}_m(K)$, $m > 1$, и оценку искажения.

Теорема 2. Если $\zeta = \zeta(z) \in \bar{Q}_m(K)$ при $m > 1$, то для любых точек z_1, z_2 из круга $|z| \leq \rho$, $0 \leq \rho < 1$, найдется такая константа B , зависящая от ρ и m , что имеет место неравенство

$$\left[\left| \ln \frac{1}{|\zeta_1 - \zeta_2|} \right| \right]^{-(m-1)} < B \left[\left| \ln \frac{1}{|z_1 - z_2|} \right| \right]^{-m}, \quad (3)$$

где $\zeta_i = \zeta(z_i)$, $i = 1, 2$.

Естественно, оценку в (3) нельзя считать окончательной.

Автор выражает благодарность А. И. Маркушевичу, под руководством которого написана заметка, а также Б. В. Шабату за внимание к этой работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Ahlfors, J. Analyse Math., 3, 1, 107 (1953—1954). ² A. Mori, J. Math. Soc. Japan, 8, 2 (1956). ³ Wang Chuan-Fang, Sci. Record, New Ser., 4, 5, 329 (1960). ⁴ J. Jenkins, J. Ration. Mech. and Analysis, 5, 2, 335 (1956).

В. П. ГЛУШКО

ОБ ОДНОМ ИНТЕГРАЛЬНОМ НЕРАВЕНСТВЕ И СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ТЕОРЕМЕ ВЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 29 XI 1960)

Пусть R_n — n -мерное евклидово пространство. Расстояние между точками $x, y \in R_n$ обозначим $r(x, y)$ ($r(x, 0) = r(x)$).

1. В работе ⁽¹⁾ доказано неравенство

$$\int_{R_s} \int_{R_n} \frac{f(x) g(y)}{r^{-k}(x) [r(x, y)]^{n/p' + s/q - h + k} r^h(y)} dx^{(n)} dy^{(s)} \leq C_1 \|f\|_{L_p(R_n)} \|g\|_{L_{q'}(R_s)}, \quad (1)$$

где $1 < p \leq q$; $s \leq n$; $-n/p' < k < h < s/q$, а постоянная c_1 зависит лишь от n, p, k, s, q, h . В случае $n = 1$ неравенство (1) установлено Харди и Литтльвудом ⁽²⁾, стр. 359, п. 401).

Как показали Харди, Литтльвуд и Полия ⁽²⁾, стр. 346, п. 382) при $n = 1$; С. Л. Соболев ⁽³⁾ при $s = n > 1$; В. П. Ильин ⁽⁴⁾ при $s < n \neq 1$, неравенство (1) справедливо при $h = k = 0$ ($p < q$). Будем обозначать неравенство (1) при $h = k = 0$ через (1'), а константу неравенства (1') через c'_1 .

Пусть R_t — подпространство R_n размерности $t < n$. Через R_{n-t} обозначим ортогональное дополнение к R_t в R_n . Справедливо следующее неравенство, обобщающее неравенство (1):

Теорема 1. Пусть $R_s \subseteq R_n$ ($s \leq n$) и $R_\sigma = R_t \cap R_s$ ($\sigma > 0$). Предположим, что $R_{s-\sigma} \subseteq R_{n-t}$ ($0 < s - \sigma \leq n - t$).

Если числа p, q, k, h удовлетворяют условиям

$$1 < p < q; \quad -\frac{n-t}{p'} < k < h < \frac{s-\sigma}{q},$$

то справедливо неравенство

$$I = \int_{R_s} \int_{R_n} \frac{f(x) g(y)}{r_{n-t}^{-k}(x) [r(x, y)]^{n/p' + s/q - h + k} r_{s-\sigma}^h(y)} dx^{(n)} dy^{(s)} \leq c_2 \|f\|_{L_p(R_n)} \|g\|_{L_{q'}(R_s)}, \quad (2)$$

где $r_{n-t}(x)$ — расстояние от $x \in R_n$ до R_t ; $r_{s-\sigma}(y)$ — расстояние от $y \in R_s$ до R_σ ; $c_2 = c_1 c'_1$ — постоянная, зависящая лишь от $n, p, k, t, s, q, h, \sigma$.

Доказательство неравенства (2) основано на неравенствах (1), (1') и проводится с помощью одного приема Плессиса ⁽⁵⁾.

Действительно, не ограничивая общности можно считать, что

$$R_t: x_{t+1} = x_{t+2} = \dots = x_n = 0;$$

$$R_{n-t}: x_1 = x_2 = \dots = x_t = 0;$$

$$R_s: x_{\sigma+1} = x_{\sigma+2} = \dots = x_t = \dots = x_{n-s+\sigma} = 0;$$

$$R_\sigma: x_{\sigma+1} = x_{\sigma+2} = \dots = x_n = 0;$$

$$R_{s-\sigma}: x_1 = x_2 = \dots = x_t = \dots = x_{n-s+\sigma} = 0.$$

Тогда для любых $x \in R_n$ и $y \in R_s$ справедлива оценка

$$r(x, y) \geqslant \quad (3)$$

$$\geqslant \left\{ \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_\sigma - y_\sigma)^2 + x_{\sigma+1}^2 + x_{\sigma+2}^2 + \dots + x_t^2} \equiv r_t(x, y); \right. \\ \left. \sqrt{x_{t+1}^2 + x_{t+2}^2 + \dots + x_{n-s+\sigma}^2 + (x_{n-s+\sigma+1} - y_{n-s+\sigma+1})^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \equiv r_{n-t}(x, y). \right.$$

С помощью оценки (3) получим

$$I \leqslant \int_{R_{s-\sigma}} \int_{R_{n-t}} \frac{1}{r_{n-t}^{-h}(x) [r_{n-t}(x, y)]^{(n-t)/p' + (s-\sigma)/q - h + k} r_{s-\sigma}^h(y)} \times \\ \times \left[\int_{R_\sigma} \int_{R_t} \frac{f(x) g(y)}{[r_t(x, y)]^{s/q + t/p'}} dx^{(t)} dy^{(\sigma)} \right] dx^{(n-t)} dy^{(s-\sigma)}.$$

После этого доказательство неравенства (2) сводится к последовательному применению неравенств (1') и (1).

2. Пусть Ω_n — ограниченная область R_n , звездная относительно некоторого шара. В совокупности C^l всех l раз непрерывно дифференцируемых в Ω_n функций введем норму по формуле

$$\|r_{n-t}^{-h}(x) u(x)\|_{L_p(\Omega_n)} + \|r_{n-t}^{-h}(x) D^l u(x)\|_{L_p(\Omega_n)}, \quad (4)$$

где $p > 1$; $-\frac{n-t}{p'} < k < \frac{n-t}{p}$.

$$D^l u(x) = \left\{ \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = l} \left(\frac{\partial^l u(x)}{\partial x_1^{\alpha_1} \partial x_2^{\alpha_2} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} \right)^2 \right\}^{1/2}.$$

Замыкание множества C^l по норме (4) назовем пространством $W_{p,k}^l(\Omega_n, R_t)$. Легко показать, что получающиеся при таком пополнении функции имеют в Ω_n обобщенные производные порядка l . Норму в пространстве $W_{p,k}^l(\Omega_n, R_t)$ определим формулой (4).

Обозначим $\Omega_s = \Omega_n \cap R_s$. Аналогично можно ввести пространства $W_{q,h}^m(\Omega_s, R_\sigma)$ ($R_\sigma \subset R_s$) функций на Ω_s .

С помощью неравенства (2) и интегрального представления С. Л. Соболева ((6), стр. 62) функций из C^l может быть доказана следующая теорема вложения.

Теорема 2. Пусть R_n, R_s, R_t, R_σ удовлетворяют условиям теоремы 1 и $k < \frac{s-\sigma}{p}$. Тогда пространство $\tilde{W}_{p,h}^l(\Omega_n, R_t)$ вложено в пространство $W_{q,h}^m(\Omega_s, R_\sigma)$ и справедливо неравенство

$$\|u\|_{W_{q,h}^m(\Omega_s, R_\sigma)} \leqslant c \|u\|_{\tilde{W}_{p,h}^l(\Omega_n, R_t)}. \quad (5)$$

1. Если $l - \frac{n}{p} + \frac{sk}{s-\sigma} < m < l + k - \frac{n-\sigma}{p}$, то

$$k < h < \frac{s-\sigma}{\sigma} \left(\frac{n}{p} - l - k + m \right);$$

если же $l + k - \frac{n-\sigma}{p} \leqslant m < l - \frac{n-s}{p}$, то

$$k < h < l + k - m - \frac{n-s}{p},$$

а число q в обоих случаях определяется равенством

$$q = \frac{sp}{n - (l + k - m - h)p}.$$

II. Если $m \leq l - \frac{n}{p} + \frac{sk}{s-\sigma}$, то неравенство (5) справедливо при любых q и h , удовлетворяющих условиям

$$1 < q < \frac{s-\sigma}{k}, \quad h < \frac{s-\sigma}{q}.$$

З а м е ч а н и е. Первая часть теоремы 2 без изменения переносится на классы функций в неограниченных областях, рассмотренные в (1).

При $s = n$ неравенство (5) получено при несколько более общих предположениях относительно области Ω_n в работе В. П. Ильина (7). Аналоги неравенства (5) имеются также в работе М. И. Вишика (8).

3. Приведенный выше метод доказательства неравенства (1) позволяет получить неравенство (5) для ограниченной области $\Omega_{n-t} = \Omega_n \cap R_{n-t}$ в случае $\sigma = 0$ ($t > 0$) и в случае $s = t$ ($h = 0$), но при $q < \frac{sp}{n - (l + k - m - h)p}$.

Воронежский
лесотехнический институт

Поступило
17 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Глушко, ДАН, 126, № 3, 467 (1959). ² Г. Х. Харди, Дж. Е. Литтльвуд, Г. Полиа, Неравенства, ИЛ, 1948. ³ С. Л. Соболев, Матем. сборн., 4 (46), 471 (1938). ⁴ В. П. Ильин, УМН, 11, 4, 131 (1956). ⁵ N. du Plessis, Trans. Am. Math. Soc., 80, № 1, 124 (1955). ⁶ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ⁷ В. П. Ильин, ДАН, 129, № 6, 1214 (1959). ⁸ М. И. Вишик, Матем. сборн., 35 (77), № 3, 513 (1954).

В. П. ИЛЬИН

ОБ АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИЙ ИЗ ПРОСТРАНСТВ $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ И $W_p^{(l)}(D)$ НЕПРЕРЫВНО ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМИ ФУНКЦИЯМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 XI 1960)

1. Пусть D — конечная или бесконечная область n -мерного евклидова пространства E_n ; l — положительное (не обязательно целое) число.

Через $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ ($p \geq 1$) будем обозначать множество всех функций $f(X)$ ($X = (x_1, \dots, x_n)$), определенных в D , имеющих все обобщенные в смысле С. Л. Соболева ⁽¹⁾ производные порядка $\bar{l} = [l]$ ($[l]$ — целая часть l), удовлетворяющих условиям:

$$1) \|f\|_{L_p(D)} = \left[\int_D |f(X)|^p dX \right]^{1/p} < \infty;$$

$$2) \|f\|_{L_p^{(l)}(D)} = \sum_{i_1, \dots, i_{\bar{l}}=1}^n \left[\int_D \left| \frac{\partial^{\bar{l}} f(X)}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_{\bar{l}}}} \right|^p dX \right]^{1/p} < \infty,$$

если l — целое, или

$$2') \|f\|_{L_p^{(l)}(D)} = \sum_{i_1, \dots, i_{\bar{l}}=1}^n \left[\int_D \left(\int_D \left| \frac{\frac{\partial^{\bar{l}} f(X)}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_{\bar{l}}}} - \frac{\partial^{\bar{l}} f(Y)}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_{\bar{l}}}}}{|X - Y|^{n + (l - \bar{l})p}} dY \right|^p dX \right) \right]^{1/p} < \infty,$$

если l — нецелое.

Положим

$$\|f\|_{\tilde{W}_p^{(l)}(D)} = \|f\|_{L_p(D)} + \|f\|_{L_p^{(l)}(D)}.$$

Из класса функций, принадлежащих $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$, выделим подкласс функций, имеющих всевозможные обобщенные производные до порядка \bar{l} включительно, принадлежащие $L_p(D)$. Этот класс функций будем обозначать $W_p^{(l)}(D)$.

Положим

$$\|f\|_{W_p^{(l)}(D)} = \sum_{h=0}^l \|f\|_{L_p^{(h)}(D)},$$

если l — целое, и

$$\|f\|_{W_p^{(l)}(D)} = \sum_{h=0}^{\bar{l}} \|f\|_{L_p^{(h)}(D)} + \|f\|_{L_p^{(l)}(D)}$$

если l — нецелое.

При изучении пространств $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ и $W_p^{(l)}(D)$ важное значение приобретает проблема аппроксимации функции $f \in \tilde{W}_p^{(l)}(D)$ или $f \in W_p^{(l)}(D)$ в норме $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ или, соответственно, $W_p^{(l)}(D)$ при помощи последовательности функций $\varphi_\nu(X)$ ($\nu = 1, 2, \dots$), принадлежащих $C^{(l)}(\bar{D})$, где $\bar{D} = D + \Gamma$, Γ — граница D .

Если $D = E_n$, то такая аппроксимация с любой степенью точности осуществляется при помощи средних функций ⁽¹⁾. Если же D не совпадает со всем пространством E_n , то, как известно, она не всегда возможна. Для случая, когда граница области D принадлежит классу $C^{(l)}$, возможность такой аппроксимации для функции $f \in W_p^{(l)}(D)$ доказана была В. М. Бабичем ⁽²⁾ (для целого l) и Л. Н. Слободским ⁽³⁾ (для нецелого l). При целом l для этого же класса функций Е. Гальярдо ⁽⁴⁾ получил аналогичный результат в предположении, что D — ограниченная область, граница которой принадлежит классу $\text{Lip } 1$. Для функций, принадлежащих $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$, возможность указанной выше аппроксимации доказана для случая, когда D — ограниченная область, звездная относительно некоторой внутренней точки D ⁽⁵⁾.

Приводимые ниже результаты относятся к этому же кругу вопросов.

II. Пусть D — конечная или бесконечная область евклидова пространства E_n . Введем следующие определения:

1) Будем говорить, что $D \in C(H, \sigma)$, если для каждой точки $X \in D$ существует n -мерный шаровой сектор с вершиной в X радиуса H и с телесным углом σ , целиком содержащийся в D .

2) Будем говорить, что область D принадлежит классу $C(H, \sigma, K, \lambda)$ и писать $D \in C(H, \sigma, K, \lambda)$, если она удовлетворяет следующему условию: для любых двух точек X и Y из D , для которых $|X - Y| \leq H$, существуют n -мерные шаровые секторы с телесным углом σ и радиуса $\leq K|X - Y|$ с вершинами в X и Y , содержащиеся в D , причем такие, что если через G обозначить пересечение этих секторов, то справедливо неравенство:

$$mG \geq \lambda |X - Y|^n,$$

где H, σ, K, λ — положительные фиксированные для данной области числа.

Очевидно, если $D \in C(H, \sigma, K, \lambda)$, то $D \in C(H/2, \sigma)$.

3) Через D_δ будем обозначать область, состоящую из точек D , расстояние которых от границы D больше δ .

4) Будем говорить, что область D обладает свойством $A(N, \kappa)$, и писать $D \in A(N, \kappa)$, если существуют две конечные системы n -мерных областей S_1, \dots, S_N и S'_1, \dots, S'_N , каждая из которых образует покрытие D , удовлетворяющих следующим условиям: а) $S_i \subset S''_i$ ($i = 1, \dots, N$), и если $X \in S_i, Y \in S''_i$, то $|X - Y| \geq \kappa > 0$; б) множества $D_i = D \cdot S_i, D'_i = D \cdot (S'_i)_{\kappa/2} = = D \cdot S'_i, D''_i = D \cdot S''_i$ ($i = 1, \dots, N$), а также множества $D'_i \cdot D'_k$ ($i, k = = 1, \dots, N$), если они не пустые, являются конечносвязными; в) для каждого множества $D''_i = D \cdot S''_i$ ($i = 1, \dots, N$) существует вектор Q_i такой, что трансляция D''_i на вектор tQ_i при произвольном $t, 0 < t \leq 1$, переводит D''_i в область Ω''_{it} , внутреннюю относительно D , т. е. такую, что $\rho(\Omega''_{it}, E_n - D) > 0$ ($i = 1, \dots, N$).

Заметим, что если некоторая область S''_i является строго внутренней подобластью области D , то соответствующий ей вектор Q_i можно считать нулевым.

Отметим также, что если D — ограниченная область, граница которой принадлежит классу $\text{Lip } 1$, то существуют такие положительные числа $H, \sigma, K, \lambda, N, \kappa$, что $D \in C(H, \sigma, K, \lambda)$ и $D \in A(N, \kappa)$.

III. Во всех приводимых ниже теоремах $\varphi_\nu(X)$ будут обозначать функции, имеющие непрерывные производные любого порядка во всем пространстве E_n .

Теорема 1*. Если $f \in W_p^{(l)}(D)$, $p \geq 1$, l — целое, $D \in A(N, \kappa)$, то существует последовательность функций $\varphi_v(X)$ ($v = 1, \dots$) такая, что

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \|f - \varphi_v\|_{W_p^{(l)}(D)} = 0.$$

Лемма. Пусть $f(X) \in \widetilde{W}_p^{(l)}(D)$ и имеет непрерывные производные до порядка $\bar{l} = [l]$ в D , $D \in C(H, \sigma)$. Тогда для любого целого s , $0 \leq s \leq \bar{l}$, справедливо неравенство

$$\|f\|_{L_p^{(s)}(D)} \leq C_1 \|f\|_{L_p^{(l)}(D)}^{1-s/l} \|f\|_{\widetilde{W}_p^{(l)}(D)}^{s/l}.$$

Если l — нецелое, $D \in C(H, \sigma, K, \lambda)$, то справедливо также неравенство

$$\|f\|_{L_p^{(s+l-\bar{l})}(D)} \leq C_2 \|f\|_{L_p^{(l)}(D)}^{\frac{\bar{l}-s}{l}} \|f\|_{\widetilde{W}_p^{(l)}(D)}^{1-\frac{\bar{l}-s}{l}}.$$

Постоянные C_1 и C_2 не зависят от f .

С помощью этой леммы доказываются следующие теоремы.

Теорема 2. Если $f \in \widetilde{W}_p^{(l)}(D)$, $p \geq 1$, l — целое, $D \in A(N, \kappa)$ и $D \in C(H, \sigma)$, то:

- 1) $f \in W_p^{(l)}(D)$;
- 2) существует последовательность функций $\varphi_v(X)$ ($v = 1, \dots$) такая, что

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \|f - \varphi_v\|_{W_p^{(l)}(D)} = 0.$$

Теорема 3. Если $f \in \widetilde{W}_p^{(l)}(D)$, $p \geq 1$, l — нецелое, $D \in A(N, \kappa)$, $D \in C(H, \sigma, K, \lambda)$, то:

- 1) $f \in W_p^{(l)}(D)$;
- 2) существует последовательность функций $\varphi_v(X)$ ($v = 1, \dots$) такая, что

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \|f - \varphi_v\|_{W_p^{(l)}(D)} = 0.$$

З а м е ч а н и е. Пусть $f(X)$ и область D удовлетворяют условиям теоремы 2, если l — целое, или условиям теоремы 3, если l — нецелое. Предположим, кроме того, что для любого целого m , $0 \leq m \leq n$, и всех производных порядка $\bar{l} = [l]$ справедливы неравенства

$$\sup_{D_m} \left[\int \dots \int_{([D_m]_{n-m}^d)} |D^{\bar{l}} f(X)|^p dX \right]^{1/p} \leq M d^{\alpha_m}, \quad (1)$$

если l — целое, или

$$\sup_{D_m} \left[\int \dots \int_{([D_m]_{n-m}^d)} \left(\int \dots \int_{(D)} \frac{|D^{\bar{l}} f(X) - D^{\bar{l}} f(Y)|^p}{|X - Y|^{n+(l-\bar{l})p}} dY \right) dX \right]^{1/p} \leq M d^{\alpha_m}, \quad (2)$$

если l — нецелое, где $M > 0$, α_m ($m = 0, 1, \dots, n$) — постоянные числа, причем $\alpha_0 \geq \alpha_1 \geq \dots \geq \alpha_n = 0$, $\alpha_m \leq \frac{n-m}{p}$, а $[D_m]_{n-m}^d$ — множество точек области D , отстоящих от некоторого сечения D_m области D гиперплоскостью $x_{m+1} = \text{const}, \dots, x_n = \text{const}$ на расстояние не больше d .

* Если D — ограниченная область, то теорема 1 неявно содержится в результатах Е. Гальярдо (4).

Можно показать, что неравенства (1) и (2) будут иметь место также для функций $\varphi(X)$, построенных соответственно в теоремах 2 и 3.

Это замечание позволяет распространить результаты работ (⁶, ⁷) также на функции $f(X) \in \tilde{W}_p^{(l)}(D)$, если D удовлетворяет условиям теоремы 2 или 3.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
17 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² В. М. Бабич, УМН, 8, в. 2 (54) (1953). ³ Л. Н. Слободецкий, Уч. зап. Ленинградск. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, 197, 54 (1958). ⁴ E. Gagliardo, Ricerche di Matematica, 8, Fas. 1 (1958). ⁵ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 5, 1959. ⁶ В. П. Ильин, Тр. Матем. инст. им. В. И. Стеклова АН СССР, 53, 64 (1959). ⁷ В. П. Ильин, ДАН, 135, № 4 (1960).

М. Б. КАПИЛЕВИЧ

О СИНГУЛЯРНЫХ ПРОБЛЕМАХ ГУРСА В ОКРЕСТНОСТИ НУЛЕВОЙ И БЕСКОНЕЧНО УДАЛЕННОЙ ОСОБОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 22 XI 1960)

Рассмотрим в области D ($0 \leq x \leq x_0$, $0 \leq y \leq y_0$) уравнение

$$L(z, B, C) = xz_{xy} + A(x)z_x + B(x)z_y + C(x)z = 0, \quad (1)$$

полагая, что $A(x) > 0$, $B(x)$ и $C(x)$ непрерывны вместе со своими производными 2-го порядка на интервале X ($0 \leq x \leq x_0$). Обозначим $z(x, y, B, C)$ решение (1), дважды непрерывно дифференцируемое в D , для которого

$$z(0, y) = f(y), \quad z(x, 0) = 0, \quad f(0) = 0. \quad (2)$$

При этом, как и в (1), будем считать, что $f(y)$ принадлежит к классу C_r^r на отрезке Y ($0 \leq y \leq y_0$) оси Oy .

При изучении сингулярной задачи Гурса (1), (2) важную роль играет следующий принцип Дюамеля: если $U(x, y)$ — интеграл уравнения (1) с разрывными краевыми данными $U(0, y) = 1$, $U(x, 0) = 0$, то

$$z(x, y, B, C) = D_y \int_0^y U(x, y - \eta) f(\eta) d\eta = \int_0^y U(x, y - \eta) df(\eta). \quad (3)$$

Когда $A(x) \equiv A(0) = a$, $B(x) \equiv B(0) = b$, $C(x) \equiv 0$, т. е. $z(x, y, B, C) = z(x, y, b)$ удовлетворяет уравнению (1)

$$L(z, b) = xz_{xy} + az_x + bz = 0 \quad (a > 0), \quad (4)$$

получаем $U(x, y) \Gamma(b) = \gamma(b, ay/x)$, где $\gamma(b, z)$ — неполная гамма-функция Эйлера. Существование разрывных решений $U(x, y)$ в общем случае (1) доказывается методом последовательных приближений.

Фиксировав произвольную точку $M(x_1, y_1) \in D$, построим прямоугольник $G = OAMB$ с вершинами $O(0, 0)$, $A(x_1, 0)$, $B(0, y_1)$. Пусть $z \equiv 0$ на OA и OB . Покажем, что тогда $z \equiv 0$ всюду в \bar{G} . Действительно, умножим (1) на $2[xz_x + B(x)z]$, а затем, интегрируя результат по области G , применим теорему Грина. Тогда получим

$$\int_{AM} (AB + Cx) z^2 dy + \int_{BM} (xz_x + Bz)^2 dx + \int_{\bar{G}} \{2Axz_x^2 + [2BC - (AB + Cx)_x] z^2\} dx dy = 0. \quad \text{Отсюда при условиях } A > 0, B \geq 0, C \geq 0, 2BC - (AB + Cx)_x \geq 0 \text{ вытекает, что } z \equiv 0 \text{ в } \bar{G}.$$

С помощью формул связи можно перейти в (4) от отрицательных b к положительным и тем самым распространить доказанную теорему единственности и на параметры $b < 0$. Как показывают полученные оценки, при малых значениях y/x для уравнения (1), как в случае (4), $U = O[(y/x)^b]$, поэтому интегралы в (3) сходятся только когда $b = -1$.

Теорема 1. Пусть $V(x, y)$ удовлетворяет уравнению $AV_{xx} + AV_{xy} + (B_2 - B_1)V_y + (C_2 - C_1)V = 0$, и разрывным начальным условиям $V(x, 0) = 0$, $V(0, y) = 1$, а $z_k = z(x, y, B_k, C_k)$ — решения задачи (2) для $L(z, B_k, C_k) = 0$ ($k = 1, 2$). Тогда, если $b_2 - b_1 > -1$,

$$z_2(x, y) = D_y \int_0^y V(x, y - \eta) z_1(x, \eta) d\eta = \int_0^y V(x, y - \eta) z_{1\eta}(x, \eta) d\eta. \quad (5)$$

При этом сами резольвенты Дюамеля U_1 , U_2 и V связаны равенством

$$U_2(x, y - \eta) = D_y \int_{\eta}^y V(x, y - t) U_1(x, t - \eta) dt. \quad (6)$$

В случае (4) $V\Gamma(b_2 - b_1) = \gamma(b_2 - b_1, ay/x)$ и (6) сводится к известной теореме сложения для функций $\gamma(a, z)$. Так как условия, определяющие $V(x, y)$, аналогичны тем, по которым строились решения $U(x, y)$, то на $V(x, y)$ переносятся выводы, полученные для $U(x, y)$, и, в частности, при малых y/x здесь $V(x, y) = O[(y/x)^{b_2-b_1}]$. Равенства (5) теми же методами, как и формулы (3), обобщаются на случай, когда $b_2 - b_1 < -1$. Например, пользуясь символом дробного дифференцирования Римана—Лиувилля и полагая $f(y) \subset C_n^n(Y)$, найдем при $b = b_2 - b_1 \geq -n$ и любом $n = 0, 1, 2, \dots$

$$z(x, y, b_2) = \left(x/a + D_y^{-1}\right)^{-b} D_y^{-(b+n)} [D_y^n z(x, y, b_1)]. \quad (7)$$

Эти ряды обрываются, когда $b = -m$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) и дают разложение, отвечающее рекуррентному соотношению $z(b) = \left(1 + \frac{x}{a} D_y\right)^m z(b + m)$ для смежных функций $z(x, y, b + m)$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) (1). Для построения операторов преобразования T_y^{-1} , обратных по отношению к (5), достаточно найти из (5) $z_1(x, y)$, т. е. решить (при $x = \text{const}$) интегральные уравнения Вольтерра первого рода типа свертки с сингулярными ядрами $V(x, y - \eta)$. Так как $z(x, y, 0) = \dot{f}(y)$, то T_y^{-1} дают, в частности, обращение формул (3) относительно начальной функции $f(y)$. Так, например, $f(y) = (x/a)^b \times \times \exp(-ay/x) D_y^{b-1} D_y [\exp(ay/x) z(x, y, b)]$. Получив подобные обращения $f(y) = T_y^{-1} [z(x, y, B, C)]$ для (1), можно обобщить затем (5) на случай, когда начальные значения $f_1(y)$ и $f_2(y)$ интегралов z_1 и z_2 связаны наперед заданным соотношением. Например,

$$z_2(x, y, b_1) = a_1^{b_1-b_2} D_y D_y^{b_2-b_1-1} z_1(x, y, b_1) \quad (b_2 > b_1 > 0), \quad (8)$$

если такому же равенству удовлетворяют $f_1(y)$ и $f_2(y)$. Наряду с T_y важно рассмотреть также операторы преобразования T_x , действующие по сингулярной переменной x .

Теорема 2. Пусть $z(x, y, b + n + 1)$ — решение задачи $z(0, y) = -(-a)^{-n-1} (b)_{n+1} f^{(n+1)}(y)$, $z(x, 0) = 0$ для уравнения $L(z, b + n + 1) = 0$, причем $f(y) \subset C_{n+3}^{n+1}$. Тогда имеет место равенство

$$z(b) = \sum_{h=0}^n (b)_h / h! \left(-\frac{x}{a}\right)^h f^{(h)}(y) + \frac{1}{n!} \int_0^x (x - \xi)^n z(\xi, y, b + n + 1) d\xi. \quad (9)$$

Заслуживает внимания еще один класс сингулярных задач Гурса, где нулевые начальные значения задаются на бесконечно удаленной регулярной характеристике $y = -\infty$. А именно, обозначим через $z_0(x, y, B, C)$ интеграл уравнения (1), для которого

$$z_0(0, y) = f(y), \quad \lim_{y \rightarrow -\infty} z_0(x, y) = 0, \quad f(-\infty) = 0. \quad (10)$$

Полагая, что $f(y)$ задана всюду на полупрямой $-\infty < y < y_0$, получим при $b > 0$

$$z_0(x, y, b) = \frac{1}{\Gamma(b)} \left(\frac{a}{x}\right)^b \int_{-\infty}^y (y - \eta)^{b-1} \exp\left[-\frac{a(y-\eta)}{x}\right] f(\eta) d\eta, \quad (11)$$

а когда $f(y) \in C_n^n (-\infty < y \leq y_0)$, $b > -n-1$, $z_0 = \sum_{k=0}^n (b)_k / k! \left(-\frac{x}{a}\right)^k \times$
 $\times f^{(k)}(y) + R_n$, где $a^n \Gamma(b) R_n = \int_0^\infty \exp(-a\xi) \Psi(1-b, 1-b-n; a\xi) \times$

$\times f_\xi^{(n+1)}(y - x\xi) d\xi$. Для z_0 имеют место связи, аналогичные тем, которым удовлетворяет $z(x, y, b)$. Из (3) следует $\lim_{x \rightarrow \infty} [x^b z(x, y, b)] = a^b D_y^{-b} f(y) = \Phi(y)$. Таким образом, $z(x, y, b)$ представляет собой интеграл уравнения (4), правильный в окрестности сингулярной характеристики $x = \infty$, с показателем этой особой линии, равным b . Поэтому с целью изучения $z(x, y, b)$ в окрестности $x = \infty$ удобно ввести функцию $u(x, y, b) = x^{-b} z(1/x, y, b)$ и тем самым свести рассмотрения к задаче Гурса:

$$\mathcal{L}(u, b) = u_{xy} + axu_x + abu = 0, \quad (12)$$

$$u(0, y) = \Phi(y), \quad u(x, 0) = 0, \quad \Phi(0) = 0. \quad (13)$$

Ее решение получается из (3), если перейти от $f(y)$ к $\Phi(y)$, и имеет вид:

$$u(x, y, b) = D_y \int_0^y U(x, y - \eta) \Phi(\eta) d\eta = \int_0^y U(x, y - \eta) d\Phi(\eta), \quad (14)$$

причем на этот раз $U(x, y) = {}_1F_1(b, 1, -axy)$. Наоборот, (3) возникает из (14) и связи $\Phi(y) = a^b D_y^{-b} f(y)$. При $b = 1$, $b = 1/2$, $b = -m$ и $b = 1 + m$ ($m = 0, 1, 2, \dots$), ${}_1F_1$ в формулах (14) заменится резольвентами $\exp(-ar)$, $\exp(-ar/2) I_0(ar/2)$, $L_m(-ar)$ и $\exp(-ar) L_m(ar)$ ($r = x(y - \eta)$) соответственно. Полагая в (12) $ab = k^2$, а затем переходя к пределу при $a \rightarrow 0$, придем для $\omega = \lim_{a \rightarrow 0} u(x, y, k^2/a)$ к телеграфному уравнению $\omega_{xy} + k^2 \omega = 0$. Такой же предельный переход в (14) дает $U(x, y) = \lim_{a \rightarrow 0} {}_1F_1(k^2/a, 1, -axy) = J_0(2k\sqrt{xy})$. В форме (14) записывается и решение проблемы (13) для более общего уравнения

$$\mathcal{L}(u, b) = u_{xy} + A(x) u_x + B(x) u = 0, \quad (15)$$

где $A(x)$ и $B(x) \in C_2(X)$, а $A(x) = O(x)$ при $x \rightarrow 0$. Используя в качестве мажоранты (12), можно показать, что здесь $U(x, y)$ представляется равномерно и абсолютно сходящимся рядом $U(x, y) = \sum_{n=0}^\infty U_n(x) y^n$, в котором $U_n(x)$ выражаются через $A(x)$ и $B(x)$. При этом, если $|\Phi(y)| \leq K$ на Y , а на отрезке X $A(x) = \alpha x$, $|\alpha(x)| \leq M$, $|B(x)| \leq MN$, где K , M и N — положительные константы, то $|u| \leq K {}_1F_1(N, 1, Mxy)$, $(x, y) \in D$. Такая же оценка, но с $K = 1$ имеет место и для $U(x, y)$. Рассматривая решения $u_k = u(x, y, B_k)$ уравнений $\mathcal{L}(u, B_k) = 0$ ($k = 1, 2$), приходим опять к равенствам (5), но теперь ядро $V(x, y)$ определяется из $V_{xy} + AV_x + (B_2 - B_1)V = 0$ и начальных условий $V(x, 0) = V(0, y) = V(0, 0) = 1$, не содержащих скачков, в силу чего $V(x, y)$ непрерывна в \bar{D} и вычисляется с помощью таких же рядов, как и $U(x, y)$. В случае (12) $V = {}_1F_1(b_2 - b_1, 1, -axy)$, а решению ω отвечает $V = J_0[2\sqrt{(k_2^2 - k_1^2)xy}]$. Для (15) при $|B_2 - B_1| \leq MN_0$, $|V| \leq {}_1F_1(N_0, 1, Mxy)$ в D , причем и здесь U_1, U_2, V связаны формулой (6), которая в указанных выше частных слу-

чаях сводится к известным интегралам Bateman'a—Erdelyi и Сони́на с функциями ${}_1F_1$, $J_0(z)$ ⁽²⁾.

Путем преобразования (8) можно и непосредственно перейти от формул (5) для $z(x, y, b_k)$ к соответствующим связям для $u(x, y, b_k)$ и наоборот. Более общие операторы преобразования типа свертки, где $\Phi_2(y)$ может отличаться от $\Phi_1(y)$, удается построить, если, полагая $x = \text{const}$, обратить интегральные уравнения Вольтерра (14). Так, например, $\Phi(y) =$

$= \exp(-axy) \int_0^y {}_1F_1(b, 1; ar) D_\eta [\exp(ax\eta) u(x, \eta, b)] d\eta$, $\Phi(y) = \int_0^y I_0(2k\sqrt{r}) \times$
 $\times \omega_\eta(x, \eta, k) d\eta$. Подобные связи для примера строятся, когда $\Phi_2(y) =$
 $= P(y) \Phi_1(y)$, где $P(y)$ — произвольная весовая функция, причем для них наряду с интегральными формами находятся разложения $u_2 =$
 $= \nabla_a^{-b_2} [P(y) \exp(-axy) \nabla_a^{-b_1} (e^{axy} u_1)]$, $w_2 = \kappa_2 [P(y) \kappa_1^{-1} w_1]$, $u_2 =$
 $= \nabla_a^{-b_2} [P(y) \kappa_1^{-1} w_1]$, $w_2 = \kappa_2 [P(y) \exp(-axy) \nabla_a^{-b_1} (e^{axy} u_1)]$, где $\nabla_a = 1 + ax D_y^{-1}$,
 $\kappa = \exp(-k^2 x D_y^{-1})$. Функции $u(x, y, b_i)$, $w(x, y, k_i)$ связываются и по переменной x . Например, $u(b+n)(b)_n = x^{1-b} D_x^n [x^{b+n-1} u(b)]$ ($n=1, 2, \dots$), а при

$$b > 0, k \neq 0 \text{ и } u(x, y, b) = \frac{1}{\Gamma(b)} \left(\frac{k^2}{a}\right)^b \int_0^\infty \xi^{b-1} \exp\left(-\frac{k^2 \xi}{a}\right) w(x\xi, y, k) d\xi.$$

Кроме того, для $u(x, y, b_k)$ выполняются соотношения (9) и равенства вида $u_2 = T_x[u_1]$, найденные в ⁽¹⁾ (см. в ⁽¹⁾, (6) и (11)).

К подобным выводам приходим также, изучая решения $u_0(x, y, b_k)$ задачи (10), (12). Заметим далее, что (12) обладает следующим свойством: если $u_1(x, y, a, b)$ — интеграл этого уравнения, то ему удовлетворяет и функция $u_2 = \exp(-axy) u(y, x, -a, 1-b)$. Путем такого преобразования результаты, полученные для $u(x, y, b)$, переносятся на решения $\tilde{u}(x, y, b)$ проблемы Гурса $\tilde{u}(x, 0) = \Phi(x)$, $\tilde{u}(0, y) = 0$, $\Phi(0) = 0$. Обозначим, наконец, через $v(x, y, b)$ решение уравнения параболического типа $xv_{xx} + bv_x - av_y = 0$ ($a > 0$) с краевыми данными (2) ^(1,3,4). Функция $v(x, y, b)$ также представляется в форме интеграла Дюамеля (3) с ядром $\Gamma(1-b) U(x, y) = \Gamma(1-b, ax/y)$.

Теорема 3. При $c_1 \Gamma(b) \Gamma(1-b_2) = \Gamma(1-b_1)$, $c_2 \Gamma(1-b_1) \times$
 $\times \Gamma(1+\bar{b}) = -\Gamma(1-b_2)$ и произвольных нецелых значениях $b_1 > 0$,
 $b_2 > 0$, $b = b_2 - b_1 > 0$, $\bar{b} = b_1 - b_2 > -1$ имеют место связи

$$v(x, y, b_2) = c_1 \int_1^\infty \xi^{b_1-1} (\xi - 1)^{b-1} v(x\xi, y, b_1) d\xi;$$

$$v(x, y, b_1) = c_2 x^{1-b_1} D_x \int_x^\infty \xi^{b_2-1} (\xi - x)^{\bar{b}} v(\xi, y, b_2) d\xi,$$

а для $m = 1, 2, \dots$ $v(b) \Gamma(m+b) = \Gamma(b) x^{1-b} D_x^m [x^{m+b-1} v(m+b)]$.

Эти формулы определяют операторы преобразования типа Дельсарта \mathfrak{B}_x и \mathfrak{B}_x^{-1} , удовлетворяющие тождествам (5) $\mathfrak{B}_x L_x^{(1)} f(x) = L_x^{(2)} \mathfrak{B}_x f(x)$,
 $\mathfrak{B}_x^{-1} L_x^{(2)} f(x) = L_x^{(1)} \mathfrak{B}_x^{-1} f(x)$, $L_x^{(1)} f(x) = \mathfrak{B}_x^{-1} L_x^{(2)} \mathfrak{B}_x f(x)$, $L_x^{(2)} f(x) =$
 $\mathfrak{B}_x L_x^{(1)} \mathfrak{B}_x^{-1} f(x)$, если $f(0) = f(\infty) = 0$, $L_x^{(k)} f = x f_{xx} + b_k f_x$ ($k=1, 2$).

Аналогичные результаты получаются и для интеграла $v_0(x, y, b)$ с краевыми данными (10).

Московский вечерний
металлургический институт

Поступило
19 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Б. Капилевич, ДАН, 130, № 3, 487 (1960). ² А. Erdelyi, Quart. J. Math., Oxford Ser., 8, № 32, 267 (1937). ³ W. G. L. Sutton, Proc. Roy. Soc., A 182, № 988, 48 (1943). ⁴ Л. И. Рубинштейн, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, № 9, 41 (1959). J. L. Lions, Bull. Soc. Math. de France, 84, fasc. 1, 9 (1956).

ХЕЛЬМУТ КОХ

ГРУППА ГАЛУА ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 XII 1960)

Пусть k — расширение конечной степени m поля R_p рациональных p -адических чисел. Поле k называется регулярным, если оно не содержит корня степени p из единицы.

Пусть k — регулярное поле. В работе И. Р. Шафаревича ⁽¹⁾ показано, что если K — объединение всех нормальных конечных p -расширений поля k , группа Φ поля K над k есть свободная топологическая p -группа с $m + 1$ образующими.

З. И. Борович ⁽²⁾ рассматривал случай, когда K — максимальное расширение без простого ветвления поля k . Результат его работы заключается в том, что Φ есть свободная группа с другой топологией. Но при этом он не заметил, что неразветвленное расширение регулярного поля не всегда регулярно. Например, пусть $k = R_3(\sqrt[3]{3})$; тогда $k(\sqrt{-1})$ — неразветвленное иррегулярное расширение регулярного поля k . Поэтому результат Боровича будет справедлив только в случае, когда K — регулярное поле.

Рассмотрим теперь совокупность полей K , обладающих свойством: каждое конечное регулярное расширение поля k содержится в одном из полей K .

Пусть K_0 — конечное регулярное нормальное расширение поля k без высшего ветвления, имеющее распадающуюся группу Галуа. K_0 имеет представление

$$K_0 = k(\sqrt[e]{\pi}, \zeta), \quad e \equiv 0 \pmod{q^f - 1},$$

где π — простой элемент поля k ; ζ — корень степени q^f из единицы; q — число элементов поля классов вычетов поля k .

Пусть K — объединение всех конечных нормальных p -расширений поля K_0 ; F — свободная группа с $m + 2$ образующими s, t, a_1, \dots, a_m ; $W = (t^e, sts^{-1}s^{-q})$ и $F_0 = (W, s^f, a_1, \dots, a_m)$ — нормальные делители группы F . Тогда имеет место:

Теорема 1. *Группа Φ поля K над k изоморфна пополнению $(F/W)^*$ группы F/W по топологии, задаваемой системой окрестностей единицы, состоящей из совокупности нормальных делителей N группы F/W , которые удовлетворяют условиям $N \subseteq F_0/W$ и $[F_0/W : N]$ есть степень p .*

Доказательство. Мы строим индуктивно поля K_n . Пусть K_{n+1} — объединение всех нормальных расширений степени p поля K_n . Тогда K_{n+1} будет нормальным полем над k и будет полем классов поля K_n для группы $(K_n^*)^p$ (K_n^* обозначает мультипликативную группу поля K_n). Пусть Φ_n — группа поля K_n над k . K является объединением всех полей K_n .

Группа Φ_0 порождается двумя автоморфизмами:

$$\sigma_1^e = (\zeta_1^e \rightarrow \zeta^q, \sqrt[e]{\pi} \rightarrow \sqrt[e]{\pi}); \quad (1)$$

$$\tau = (\zeta_1^e \rightarrow \zeta, \sqrt[e]{\pi} \rightarrow \zeta^{\frac{q^f-1}{e}} \sqrt[e]{\pi}). \quad (2)$$

σ и τ удовлетворяют соотношениям $\sigma f = 1$, $\tau^e = 1$, $\sigma \tau \sigma^{-1} = \tau^q$.

Наша следующая цель — вычисление группы Φ_1 . Пусть $\eta \in \Phi_0$ и η_1 — его продолжение на поле K_1 .

Для символа норменного вычета $\left(\frac{K_1/K_0}{\alpha}\right)$ имеет место равенство

$$\left(\frac{K_1/K_0}{\alpha \eta_1}\right) = \eta_1 \left(\frac{K_1/K_0}{\alpha}\right) \eta_1^{-1}, \quad \alpha \in K_0^*. \quad (3)$$

Краснер (3) показал, что всякое $\alpha \in K_0^*$ имеет представление

$$\alpha = \sqrt[e]{\pi}^a \zeta^b \prod_{v=1}^m \varepsilon_{v, \eta}^{a_v, \eta^v}, \quad (4)$$

где $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m$ — система независимых главных единиц поля K_0 ; a и b — целые, рациональные числа и a_v, η — целое p -адическое число.

Можно найти представителей σ_1, τ_1 автоморфизмов σ, τ , которые удовлетворяют соотношениям

$$\sigma_1 f = \left(\frac{K_0/K_0}{\sqrt[e]{\pi} \varepsilon_e}\right), \quad g \neq 0 (p), \quad \varepsilon \in K_0 \text{ — единица}; \quad (5)$$

$$\sigma_1 \tau_1 \sigma_1^{-1} = \tau_1^q, \quad \tau_1^e = 1. \quad (6)$$

Из (3) — (6) следует, что элементы $\sigma_1, \tau_1, \gamma_{11} = \left(\frac{K_1/K_0}{\varepsilon_0}\right), \dots, \gamma_{m1} = \left(\frac{K_1/K_0}{\varepsilon_m}\right)$ будут системой образующих группы Φ_1 . Поэтому отображение

$$s \rightarrow \sigma_1, \quad t \rightarrow \tau_1, \quad a_1 \rightarrow \gamma_{11}, \dots, a_m \rightarrow \gamma_{m1}$$

определяет гомоморфизм \mathfrak{H} группы F на Φ_1 . Пусть F'_0 — подгруппа Фратини группы F_0 и F_1 — нормальный делитель группы F , порожденный группами F'_0 и \mathcal{W} . Тогда F_1 — ядро гомоморфизма \mathfrak{H} .

Далее пусть $F_0^{(n+1)}$ — подгруппа Фратини группы $F_0^{(n)}$, $n = 1, 2, \dots$, и F_n — нормальный делитель группы F , порождаемый группами $F_0^{(n)}$ и \mathcal{W} .

Выберем индуктивно в Φ_n представители $\sigma_n, \tau_n, \gamma_{1n}, \dots, \gamma_{mn}$ автоморфизмов $\sigma_{n-1}, \tau_{n-1}, \gamma_{1, n-1}, \dots, \gamma_{m, n-1}$ так, чтобы выполнялись соотношения

$$\tau_n^e = 1, \quad \sigma_n \tau_n \sigma_n^{-1} = \tau_n^q.$$

Отображение

$$s \rightarrow \sigma_n, \quad t \rightarrow \tau_n, \quad a_1 \rightarrow \gamma_{1n}, \dots, a_m \rightarrow \gamma_{mn}$$

определяет гомоморфизм группы F на Φ_n , ядро которого совпадает с F_n . Группа Φ поля K над k является проективным пределом последовательности

$$\Phi_0 \leftarrow \Phi_1 \leftarrow \dots \leftarrow \Phi_n \leftarrow \dots$$

Поэтому Φ изоморфна проективному пределу последовательности

$$F/F_0 \leftarrow F/F_1 \leftarrow \dots \leftarrow F/F_n \leftarrow \dots$$

Пересечение всех F_n равно \mathcal{W} . Последовательность $\{F_n/\mathcal{W}, n = 0, 1, 2, \dots\}$ образует систему окрестностей единицы группы F/\mathcal{W} , которая состоит из

всех нормальных делителей N группы F/W , удовлетворяющих условиям $N \subseteq F_0/W$, и $[F_0/W; N]$ равно степени p . Отсюда следует теорема 1.

Аналогичный результат можно получить в случае, когда k — любое конечное расширение поля R_p , а K — алгебраическое замыкание поля.

Пусть K_0 — максимальное расширение поля k без высшего ветвления. Над k поле K_0 порождается с помощью совокупности пар элементов

$(\zeta_e, \sqrt[e]{\pi})$, где e пробегает все натуральные числа, взаимно простые с p , и ζ_e — примитивный корень степени e из единицы.

Группа Φ_0 поля K_0 над k является тотальным пополнением группы Γ с двумя образующими σ и τ , определяемыми следующим образом:

$$\sigma = (\zeta_e \rightarrow \zeta_e^q, \sqrt[e]{\pi} \rightarrow \zeta_e \sqrt[e]{\pi}),$$

$$\tau = (\zeta_e \rightarrow \zeta_e, \sqrt[e]{\pi} \rightarrow \zeta_e \sqrt[e]{\pi});$$

σ и τ удовлетворяют единственному соотношению $\sigma \tau \sigma^{-1} = \tau^q$.

Ивазава (4) показал, что группа Ψ поля K над K_0 является свободной топологической p -группой со счетным числом образующих и группа Φ поля K над k является полупрямым расширением группы Φ_0 с помощью Ψ .

Кроме того, Ивазава показал, что существует последовательность полей k_n ; $n = 1, 2, \dots$, со следующими свойствами:

1. k_n — конечное нормальное расширение поля k с простым ветвлением.

$$2. \bigcup_{n=1}^{\infty} k_n = K_0.$$

3. Всякая главная единица ε_n поля k_n имеет представление

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{0n}^a \prod_{\substack{v=1 \\ \eta \in \varphi_n}}^m \varepsilon_{vn}^{a_{vn}\eta^n},$$

где $\varepsilon_{0n}, \varepsilon_{1n}, \dots, \varepsilon_{mn}$ — система главных единиц поля k_n ; a и $a_{vn}\eta^n$ — целые p -адические числа; φ_n — группа поля k_n над k .

4. Пусть p^K — максимальная p -степень корня из единицы ζ_K , содержащегося в K_0 . Тогда представление (7) однозначно с точностью до p^K степеней и имеют место сравнения

$$\varepsilon_{0n}^{\sigma} \equiv \varepsilon_{0n}^g \pmod{p^K}, \quad \varepsilon_{0n}^{\tau} \equiv \varepsilon_{0n}^h \pmod{p^K},$$

где g и h определяются равенствами

$$\zeta_K^{\sigma} = \zeta_K^g, \quad \zeta_K^{\tau} = \zeta_K^h.$$

$$5. N_{k_l/k_n}(\varepsilon_{vn}) = \varepsilon_{vl}.$$

Пусть K_{1n} (соответственно K_1) — объединение всех нормальных циклических расширений степени p^K поля k_n (соответственно K_0). Как и выше, мы можем вычислить группу Φ_{1n} поля K_{1n} над k и затем перейти к проективному пределу последовательности групп $\Phi_{11} \leftarrow \Phi_{12} \leftarrow \dots \leftarrow \Phi_{1n} \leftarrow \dots$.

Таким образом мы получим, что группа поля K_1 над K_0 имеет минимальный базис вида

$$\{\gamma'_0, \eta' \gamma'_v \eta'^{-1}; v = 1, \dots, m; \eta \in \Gamma\},$$

где $\gamma'_v = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{K_{1n}/k_n}{\varepsilon_{vn}} \right)$ и η' — продолжение автоморфизма η на K_1 .

γ'_0 удовлетворяет соотношениям

$$\sigma' \gamma'_0 \sigma'^{-1} = \gamma'_0^g, \quad \tau' \gamma'_0 \tau'^{-1} = \gamma'_0^h.$$

Выберем в Φ представителей $\bar{\sigma}, \bar{\tau}, \gamma_0, \dots, \gamma_m$ автоморфизмов $\sigma', \tau', \gamma'_0, \dots, \gamma'_m$ так, чтобы выполнялись соотношения

$$\bar{\sigma}\bar{\tau}\bar{\sigma}^{-1} = \bar{\tau}^q, \quad \bar{\tau}\gamma_0\bar{\tau}^{-1} = \gamma_0^h.$$

Соотношение $\sigma'\gamma'_0\sigma'^{-1} = \gamma_0^g$ продолжается до соотношения

$$\bar{\sigma}\gamma_0\bar{\sigma}^{-1} = \rho\gamma_0^g,$$

где $\rho \in \Psi^{p^K}[\Psi, \Psi]$.

По теореме о базисе Бернсайда ⁽⁵⁾ элементы $\gamma_0, \bar{\eta}\gamma_v\bar{\eta}^{-1}; v = 1, \dots, m; \eta \in \Gamma$, являются минимальной системой образующих свободной топологической p -группы Ψ . Следовательно, справедлива

Т е о р е м а 2. *Группа Φ алгебраического замыкания K поля k является полупрямым расширением группы Φ_0 с помощью свободной топологической p -группы Ψ с минимальной системой образующих*

$$\{\gamma_0, \bar{\eta}\gamma_v\bar{\eta}^{-1}; v = 1, \dots, m; \eta \in \Gamma\}.$$

Автоморфизм σ (соответственно $\bar{\tau}$) переводит γ_0 в $\rho\gamma_0^g$ (в γ_0^h), причем $\rho \in \Psi^{p^K}[\Psi, \Psi]$.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Шафаревич, Матем. сборн., 20 (62), № 2 (1947). ² З. И. Борович, Вестн. Ленинградск. унив., сер. матем., № 19 (1956). ³ М. Краснер, Acta Arithmetica, 3, № 2 (1939). ⁴ К. Иwasawa, Trans. Am. Math. Soc., 80, 448 (1955). ⁵ Н. Zassenhaus, Lehrbuch der Gruppentheorie, 1, 1937.

Ю. И. ЛЕВИН

О НЕКОТОРЫХ ПРОСТРАНСТВАХ АФФИННОЙ СВЯЗНОСТИ, ДОПУСКАЮЩИХ ДВИЖЕНИЯ

(Представлено академиком П. С. Александровым 29 XI 1960)

В заметке рассматриваются пространства аффинной связности A_n , допускающие просто транзитивные, а также абелевы группы аффинных коллинеаций.

1. Теорема 1. Наиболее общее A_n без кручения, допускающее просто транзитивную группу аффинных коллинеаций с операторами $X_\alpha = \xi^i_{(\alpha)} \frac{\partial}{\partial x^i}$ ($i, j, k, \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, n$), имеет вид

$$\Gamma^k_{ij} = \frac{1}{2} \lambda^k_{(\alpha)} \left(\frac{\partial \lambda_i^{(\alpha)}}{\partial x^j} + \frac{\partial \lambda_j^{(\alpha)}}{\partial x^i} \right) + k^{\alpha}_{\beta\gamma} \lambda^k_{(\alpha)} \lambda_i^{(\beta)} \lambda_j^{(\gamma)}, \quad (1)$$

где $\lambda^i_{(\alpha)}$ — коэффициенты операторов группы, взаимной с группой X_α ;

$\lambda^i_{(\alpha)} \lambda^j_{(\alpha)} = \delta^j_i$, $k^{\alpha}_{\beta\gamma} = k^{\alpha}_{\gamma\beta}$ — произвольные постоянные.

Доказательство. Если A_n допускает группу коллинеаций с операторами X_α , то объект связности удовлетворяет системе уравнений $D^h_{ij} = 0$, где D^h_{ij} — производная ли относительно векторов $\xi^i_{(\alpha)}$, или, что то же, системе

$$\frac{\partial^2 \xi^h_{(\alpha)}}{\partial x^i \partial x^j} + \frac{\partial \Gamma^h_{ji}}{\partial x^i} \xi^i_{(\alpha)} + \Gamma^h_{ij} \frac{\partial \xi^i_{(\alpha)}}{\partial x^j} + \Gamma^h_{il} \frac{\partial \xi^l_{(\alpha)}}{\partial x^j} - \Gamma^l_{ij} \frac{\partial \xi^h_{(\alpha)}}{\partial x^l} = 0. \quad (2)$$

Учитывая, что $\xi^l_{(\alpha)} \frac{\partial \lambda^h_{(\beta)}}{\partial x^l} - \lambda^l_{(\beta)} \frac{\partial \xi^h_{(\alpha)}}{\partial x^l} = 0$, и переходя в (2) к векторам $\lambda^i_{(\alpha)}$ взаимной группы, получим на Γ^h_{ij} систему

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma^h_{ij}}{\partial x^l} &= \Gamma^h_{im} \lambda^m_{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_j^{(\alpha)}}{\partial x^l} + \Gamma^h_{mj} \lambda^m_{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_i^{(\alpha)}}{\partial x^l} - \Gamma^m_{ij} \lambda^h_{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_m^{(\alpha)}}{\partial x^l} - \\ &- \lambda^m_{(\alpha)} \lambda^h_{(\beta)} \frac{\partial \lambda_j^{(\alpha)}}{\partial x^l} \frac{\partial \lambda_i^{(\beta)}}{\partial x^m} - \lambda^m_{(\alpha)} \lambda^h_{(\beta)} \frac{\partial \lambda_i^{(\alpha)}}{\partial x^l} \frac{\partial \lambda_m^{(\beta)}}{\partial x^j} + \lambda^h_{(\alpha)} \frac{\partial^2 \lambda_i^{(\alpha)}}{\partial x^j \partial x^l}. \end{aligned} \quad (3)$$

Условия симметрии по i, j и условия интегрируемости системы (3) удовлетворяются тождественно в силу уравнений Маурера—Картана. Объект

Γ_{ij}^h существует поэтому с произволом $n^2(n+1)/2$ констант. Прямой проверкой убеждаемся в том, что объект вида (1) удовлетворяет системе (3); но этот объект содержит $n^2(n+1)/2$ произвольных констант, т. е. является общим решением.

Если у связности (1) $k_{\beta\gamma}^\alpha = 0$, то мы получаем пространство аффинной связности без кручения, определенное (в смысле Картана (1)) просто транзитивной группой, — так называемое групповое пространство.

Заметим, что связность (1) эквивалентна тогда и только тогда, когда $c_{\beta\gamma}^\alpha k_\alpha = 0$, где $c_{\beta\gamma}^\alpha$ — структурные константы группы, а $k_\alpha = k_{\alpha\beta}^\beta$.

Из доказанной теоремы легко вытекает тот известный факт, что все A_n без кручения, допускающие просто транзитивную абелеву группу аффинных коллинеаций, и только такие пространства имеют в некоторой системе координат постоянные компоненты объекта связности. Действительно, если группа коллинеаций абелева, то взаимная ей группа — также, откуда

следует, что $\frac{\partial \lambda_{[i}^{(\alpha)}}{\partial x^{j]}} = 0$. Поэтому (1) можно представить в виде

$$\frac{\partial \lambda^{(\alpha)}}{\partial x^h} \Gamma_{ij}^h(x) = \frac{\partial^2 \lambda^{(\alpha)}}{\partial x^i \partial x^j} + k_{\beta\gamma}^\alpha \frac{\partial \lambda^{(\beta)}}{\partial x^i} \frac{\partial \lambda^{(\gamma)}}{\partial x^j}, \quad \text{где } \lambda_i^{(\alpha)} = \frac{\partial \lambda^{(\alpha)}}{\partial x^i}.$$

Полагая $y^\alpha = \lambda^{(\alpha)}(x)$, получим, что в системе (y^α) $\Gamma_{\beta\gamma}^\alpha(y) = k_{\beta\gamma}^\alpha$.

2. Связность (1) можно представить в виде $\Gamma_{ij}^h = \bar{\Gamma}_{ij}^h + k_{\beta\gamma}^\alpha \lambda_i^{(\beta)} \lambda_j^{(\gamma)}$, где $\bar{\Gamma}_{ij}^h$ — групповая связность, определенная группой аффинных коллинеаций связности $\bar{\Gamma}_{ij}^h$ (или, что то же, взаимной с ней группой). Заметим, что траектории аффинных коллинеаций пространства (1) являются геодезическими связности $\bar{\Gamma}_{ij}^h$. Действительно, из уравнений траекторий $\frac{dx^i}{dt} = c^\alpha \xi_i^{(\alpha)}$ получаем

$$\frac{d^2 x^h}{dt^2} = -\frac{1}{2} \lambda_i^{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_{(i}^{(\alpha)}}{\partial x^{j)}} \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^j}{dt} = -\bar{\Gamma}_{ij}^h \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^j}{dt}.$$

Теорема 2. Аффинные коллинеации пространства (1) являются сдвигами тогда и только тогда, когда

$$k_{\beta\gamma}^\alpha = \delta_{(\beta}^\alpha e_{\gamma)}.$$

Действительно, из сделанного выше замечания следует, что аффинные коллинеации связности Γ_{ij}^h являются сдвигами тогда и только тогда, когда связности Γ_{ij}^h и $\bar{\Gamma}_{ij}^h$ имеют общие геодезические, т. е. связаны соотношениями $\Gamma_{ij}^h - \bar{\Gamma}_{ij}^h = \delta_{(i}^h \tau_{j)}$, где τ_j — некоторый вектор. Отсюда, т. е. из системы $k_{\beta\gamma}^\alpha \lambda_i^{(\beta)} \lambda_j^{(\gamma)} = \delta_{(i}^h \tau_{j)}$, легко получаем требуемое.

Итак, связность (1) при условии (4) является наиболее общей связностью, допускающей просто транзитивную группу сдвигов.

3. Пусть на многообразии задано поле тензора T . Группу преобразований многообразия в себя, оставляющую инвариантным это тензорное поле, назовем группой автоморфизмов тензора T .

Теорема 3. Любой тензор, допускающий просто транзитивную группу автоморфизмов с операторами $X_\alpha = \xi_i^{(\alpha)} \frac{\partial}{\partial x^i}$, имеет вид

$$T_{i_1 \dots i_q}^{j_1 \dots j_p} = c_{\beta_1 \dots \beta_p}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} \lambda_{i_1}^{(\alpha_1)} \dots \lambda_{i_p}^{(\alpha_p)} \lambda_{j_1}^{(\beta_1)} \dots \lambda_{j_q}^{(\beta_q)}, \quad (5)$$

где $\lambda_{(\alpha)}^i$ — коэффициенты операторов взаимной группы $\lambda_{(\alpha)}^i \lambda_j^{(\alpha)} = \delta_j^i$, $c_{\beta_1 \dots \beta_p}^{\alpha_1 \dots \alpha_p}$ — произвольные постоянные.

Действительно, группа автоморфизмов тензора T определяется системой $DT = 0$, или

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p}}{\partial x^k} \xi^k + T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \frac{\partial \xi^k}{\partial x^{i_1}} + \dots + T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \frac{\partial \xi^k}{\partial x^{i_{q-1}}} - \\ & - T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \frac{\partial \xi^{i_1}}{\partial x^k} - \dots - T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \frac{\partial \xi^{i_p}}{\partial x^k} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Если тензор допускает просто транзитивную группу автоморфизмов, то из (6) получаем, переходя к векторам взаимной группы,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p}}{\partial x^k} &= T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \lambda_{m j_1}^{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_{j_1}^{(\alpha)}}{\partial x^k} + \dots + T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \lambda_{m j_{q-1}}^{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_{j_{q-1}}^{(\alpha)}}{\partial x^k} - \\ &- T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \lambda_{i_1}^{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_m^{(\alpha)}}{\partial x^k} - \dots - T_{i_1 \dots i_q}^{i_1 \dots i_p} \lambda_{i_p}^{(\alpha)} \frac{\partial \lambda_m^{(\alpha)}}{\partial x^k}. \end{aligned}$$

Система эта, как можно проверить, вполне интегрируема, и ее общее решение зависит от n^{p+q} постоянных; но тензор вида (5), зависящий именно от n^{p+q} постоянных, является решением.

Из того, что для абелевой просто транзитивной группы в некоторой системе координат $\xi^i = \delta_{\alpha}^i$, получаем:

С л е д с т в и е. Тензоры, допускающие просто транзитивную абелеву группу автоморфизмов, и только такие тензоры имеют в некоторой системе координат постоянные компоненты.

Из теоремы 3 непосредственно следует, что фундаментальный тензор риманова пространства V_n , допускающего просто транзитивную группу движений, имеет вид $g_{ij} = c_{\alpha\beta} \lambda_i^{(\alpha)} \lambda_j^{(\beta)}$, где $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$ — произвольные постоянные. Как легко проверить, связность такого пространства имеет вид (1), где

$$k_{\beta\gamma}^{\alpha} = c^{\alpha\delta} (c_{\epsilon\beta} c_{\delta\gamma}^{\epsilon} + c_{\epsilon\gamma} c_{\delta\beta}^{\epsilon}) \quad (7)$$

($c_{\beta\gamma}^{\alpha}$ — структурные константы группы движений), и обратно, если у связности (1) $k_{\beta\gamma}^{\alpha}$ имеет вид (7), то эта связность — риманова.

Теорема 3 может быть применена и к пространствам почти симплектической связности ^(2,3); фундаментальный тензор пространства почти симплектической связности, допускающего просто транзитивную группу движений, имеет вид $a_{ij} = c_{\alpha\beta} \lambda_i^{(\alpha)} \lambda_j^{(\beta)}$ ($c_{\alpha\beta} = 0$), а связность — вид (1), где $k_{\beta\gamma}^{\alpha}$ удовлетворяют системе $k_{\gamma[\beta}^{\delta} c_{\alpha]\delta} = \frac{1}{6} (c_{\delta[\gamma}^{\epsilon} c_{\alpha]\gamma}^{\delta} + 2c_{\gamma\delta} c_{\alpha\beta}^{\delta})$. В частности, когда группа абелева, получаем пространство с постоянными a_{ij} и γ_{ik} .

4. Т е о р е м а 4. Любой тензор $T_{i_1 \dots i_s}^{i_1 \dots i_p}$, допускающий абелеву группу G_r автоморфизмов с операторами $X_a = \xi_{(a)}^i \frac{\partial}{\partial x^i}$ ($i = 1, 2, \dots, n$; $a = 1, 2, \dots, r$), для которой $\text{rang } \|\xi_{(a)}^i\| = q \leq r$, имеет в некоторой системе координат вид

$$T_{i_1 \dots i_s}^{i_1 \dots i_p} = T_{i_1 \dots i_s}^{i_1 \dots i_p}(x^{q+1}, \dots, x^n). \quad (8)$$

Обратно, тензор вида (8) допускает по меньшей мере q -параметрическую абелеву группу автоморфизмов.

Это легко получить из рассмотрения системы (6) и из того, что коэффициенты операторов абелевой группы могут быть приведены к виду (4) $\xi_{(\alpha)}^i = \delta_{\alpha}^i$, $\xi_{(m)}^{\alpha} = \psi_m^{\alpha}(x^{q+1}, \dots, x^n)$, $\xi_{(m)}^{\delta} = 0$ ($\alpha = 1, 2, \dots, q$; $\delta = q+1, \dots, n$; $m = q+1, \dots, r$).

Отсюда, учитывая, что никакое V_n не допускает абелевой группы движений с $q < r$ (4) , получаем:

С л е д с т в и е. Риманово пространство V_n допускает абелеву группу G_r ($q = r$) движений тогда и только тогда, когда в некоторой системе координат $g_{ij} = g_{ij}(x^{q+1}, \dots, x^n)$. В частности, только плоское V_n допускает просто транзитивную абелеву группу движений.

Рассмотрение системы (2) показывает, что теорема 4 справедлива и для автоморфизмов объекта аффинной связности, а именно, имеет место:

Т е о р е м а 5. Аффинная связность без кручения, допускающая абелеву группу G_r аффинных коллинеаций $X_{\alpha} = \xi_{(\alpha)}^i \frac{\partial}{\partial x^i}$ с $q \leq r$, имеет в некоторой системе координат компоненты вида

$$\Gamma_{ij}^h = \Gamma_{ij}^h(x^{q+1}, \dots, x^n). \quad (9)$$

Обратно, связность вида (9) допускает по меньшей мере q -параметрическую абелеву группу аффинных коллинеаций.

5. Аффинные коллинеации пространства с несимметричной аффинной связностью G_{ij}^h определяются, как известно, системой $D_L \Gamma_{ij}^h = D_L \Omega_{ij}^h = 0$,

где $\Gamma_{ij}^h = \frac{1}{2} G_{(ij)}^h$, Ω_{ij}^h — тензор кручения; поэтому для пространства, допускающего просто транзитивную группу аффинных коллинеаций, получаем: Γ_{ij}^h имеет вид (1), $\Omega_{ij}^h = l_{\beta\gamma}^{\alpha} \lambda_{\beta}^h \lambda_{\gamma}^i \lambda_j^{\alpha}$ (в силу теоремы 3), где $l_{(\beta\gamma)}^{\alpha} = 0$; таким образом, G_{ij}^h имеет вид (1), где на $k_{\beta\gamma}^{\alpha}$ уже не накладываются требования симметричности. Сохраняет силу и теорема 2 (только соотношения (4) заменяются на $k_{(\beta\gamma)}^{\alpha} = \delta_{(\beta}^{\alpha} c_{\gamma)}$), а также замечание о связности с постоянными компонентами.

Для абелевой группы коллинеаций пространства с кручением получаем, в силу теоремы 4, $\Omega_{ij}^h = \Omega_{ij}^h(x^{q+1}, \dots, x^n)$; поэтому и теорема 5 справедлива для связности с кручением.

Орехово-Зуевский педагогический институт

Поступило
25 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Картан, Геометрия групп Ли и симметрические пространства, М., 1949.
² В. Г. Лемлейн, ДАН, 115, 655 (1957). ³ Ю. И. Левин, Научн. докл. высш. школы, матем., 1, 42 (1959). ⁴ Л. П. Эйзенхарт, Непрерывные группы преобразований, М., 1947.

Член-корреспондент АН СССР Ю. В. ЛИННИК

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ И ПРИМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОГО МЕТОДА В БИНАРНЫХ АДДИТИВНЫХ ЗАДАЧАХ

Дисперсионный метод в бинарных аддитивных задачах, построенный и разработанный автором в работах ⁽¹⁻⁶⁾, имел целью построение асимптотических формул для решения бинарных аддитивных уравнений вида

$$n = \varphi + D'v \quad (n > 0), \quad (1)$$

или

$$a = \varphi - D'v, \quad a > 0 \quad \text{или} \quad a < 0, \quad (2)$$

где $\{\varphi\}$ образует (с возможными повторениями) некоторую последовательность натуральных чисел; D' пробегает некоторую «достаточно густую» систему натуральных чисел; v — последовательность чисел, которая может быть весьма редкой, но достаточно хорошо распределенной в отрезках арифметических прогрессий с медленно возрастающими разностями. Задачи вида (1) можно назвать определенными, они возникают иногда при отсутствии условий на слагаемые, которые автоматически должны быть ограниченными, а задачи вида (2) будем называть неопределенными, они требуют ограничений на слагаемые.

Типичные примеры уравнений (1) и (2): $n = Q(x, y) + p_1 p_2^b$, $n = Q(x, y) + p_1 \cdot 2^b$, где $Q(x, y)$ — квадратичная форма; p_1, p_2 простые; b — константа.

При помощи того или иного варианта решета Эратосфена мы можем свести на (1) или (2) решения уравнений

$$n_{\pm} = \varphi_{\pm} + p, \quad [a_{\pm} = \varphi_{\pm} - p, \quad (3)$$

где p — простые числа.

Типичными примерами будут:

$$n = x^2 + y^2 + p$$

(уравнение Гарди—Литлвуда);

$$-1 = xy - p \quad (4)$$

(проблема Е. С. Тичмарша об асимптотике числа делителей сдвинутых простых чисел);

$$1 = xy - x_1 x_2 \dots x_k, \quad (5)$$

где $x_i \geq 1$ (аддитивная проблема делителей).

Основной схемой дисперсионного метода мы будем называть схему, изложенную в (4). Остановимся на уравнении (1). Прежде всего из системы

чисел D' выделяем числа, имеющие слишком много повторений. Число решений (1), отвечающее таким D' , должно быть относительно небольшим, и мы должны иметь возможность отбросить его. Оставшиеся D' пусть имеют не более M повторений. Разбиваем отрезки изменения чисел D' и v на пары узких зон: (D) , v , так чтобы с допустимой погрешностью в числе решений (1) числа D' и v можно было считать независимо изменяющимися в этих зонах.

Пусть $U(m) = \sum_{\varphi=m} 1$. Число решений (1) при D' и v , изменяющихся в своих зонах, будет выражаться формулой

$$\sum_{D' \in (D)} \sum_{v \in (v)} U(n - D'v). \quad (6)$$

Пусть D — какое-либо целое число, не обязательно из системы чисел D' . При заданном D рассмотрим уравнение

$$n = \varphi + Dv. \quad (7)$$

Дальнейшим шагом является нахождение тем или иным эвристическим путем ожидаемого числа решений (7)

$$A(n, D). \quad (8)$$

После этого составляется зональная дисперсия числа решений (1) при предполагаемой асимптотике $A(n, D)$. Она имеет вид

$$V' = \sum_{D' \in (D)} \left(\sum_{v \in (v)} U(n - D'v) - A(n, D') \right)^2. \quad (9)$$

Основной задачей далее является оценка дисперсии (9) сверху, имея в виду далее применение очевидного аналога неравенства Чебышева для решения уравнения (1). Так как D' имеет не более M повторений, то имеем

$$V' \leq M \sum_{D'' \in (D)} \left(\sum_{v \in (v)} U(n - D''v) - A(n, D'') \right)^2, \quad (10)$$

где D пробегает те же значения, что и D' , но без повторений. Следуя основной идее метода И. М. Виноградова в приложении к оценке двойных сумм, имеем

$$V' \leq MV, \quad \text{где } V = \sum_{D \in (D)} \left(\sum_{v \in (v)} U(n - Dv) - A(n, D) \right)^2,$$

D пробегает все числа зоны (D) подряд (иногда выгоднее заставить D пробегать арифметическую прогрессию, заключающую значение D''). Число V будем называть полной зональной дисперсией. Оценка V сводится (см. (4)) к асимптотическому расчету числа решений «основного уравнения»

$$v_1(n - \varphi_1) = v_2(n - \varphi_2); \quad v_1 \neq v_2; \quad \varphi_i \in \{\varphi\} \quad (11)$$

при условиях

$$n - \varphi_1 \equiv 0 \pmod{v_2}; \quad \frac{n - \varphi_2}{v_2} \in (D). \quad (12)$$

Мы изложим некоторые варианты основной схемы и их применение. Можно обобщить основное уравнение, рассматривая уравнение

$$n = \varphi + D'v + \beta(v), \quad (13)$$

где $\beta(v)$ — заданная целочисленная функция v . Пример:

$$n = \varphi(x, y) + p_1 p_2^a + p_2^b,$$

где $\varphi(x, y)$ — квадратичная форма, p_i — простые, a, b — константы. Здесь в качестве полной зональной дисперсии надлежит взять

$$V = \sum_{D \in (D)} (U(n - Dv - \beta(v)) - A(n, D))^2. \quad (14)$$

Тогда основное уравнение примет вид

$$v_1 \varphi_1 - v_2 \varphi_2 = n(v_1 - v_2) + \beta(v_1)v_2 - \beta(v_2)v_1; \quad v_1 \neq v_2 \quad (15)$$

при дополнительных условиях

$$n - \varphi_1 - \beta(v_2) \equiv 0 \pmod{v_2}; \quad \frac{n - \varphi_1 - \beta(v_2)}{v_2} \in (D). \quad (16)$$

Уравнение (15) целесообразно решать при закрепленных v_1, v_2 , собирая затем решения по парам v_1, v_2 ($v_1 \neq v_2$).

При расчете полной зональной дисперсии наибольшую трудность представляет вывод асимптотики решений основного уравнения (11) (или (15)), но довольно трудоемкими и громоздкими являются расчеты, связанные с нахождением $A(n, D)$ и обработкой содержащих его членов. Ввиду этого весьма полезным оказывается понятие дисперсии разности и ковариации решений. Пусть даны два уравнения:

$$n_1 = \varphi + D'v' \quad (17)$$

и независимое от него уравнение:

$$n_2 = \psi + D''v'', \quad (18)$$

где D', D'' независимо пробегает одну и ту же систему чисел; то же касается v', v'' ; $\{\varphi\}, \{\psi\}$ независимо пробегает одни и те же последовательности натуральных чисел. Пусть для простоты D', D'' не имеют повторений. Зональной дисперсией разности решений (17) и (18) назовем

$$V' = \sum_{D' \in (D)} \left(\sum_{v' \in (v)} U_1(n - D'v') - \sum_{v' \in (v)} U_2(n_2 - D'v') \right)^2, \quad (19)$$

где $U_1(m) = \sum_{\varphi=m} 1$; $U_2(m) = \sum_{\psi=m} 1$. Имеем $V' \leq V$, где V — полная зональная дисперсия разности

$$V = \sum_{D \in (D)} \left(\sum_{v \in (v)} U_1(n_1 - Dv) - \sum_{v \in (v)} U_2(n_2 - Dv) \right)^2. \quad (20)$$

Обратим внимание, что здесь отсутствует величина $A(n, D)$, отыскание и обработка которой требуют громоздких вычислений. Основную роль в расчете (20) играет ковариация числа решений

$$\text{Cov}(n_1, n_2) = \sum_{D \in (D)} \sum_{v \in (v)} U_1(n_1 - Dv) \sum_{v \in (v)} U_2(n_2 - Dv). \quad (21)$$

Для расчета ковариации основную роль играет уравнение

$$v_1 \varphi_1 - v_2 \varphi_2 = v_1 n_1 - v_2 n_2 \quad (22)$$

при условиях $n - \varphi_1 \equiv 0 \pmod{v_2}; \quad \frac{n - \varphi_1}{v_2} \in (D).$

Часто удается выделить по данному числу n_1 такие просто описываемые числа n_2 , для которых дисперсия разности чисел решений относительно n_1 мала. Аналог неравенства Чебышева показывает тогда, что уравнения (17)

и (18) с допустимой относительной погрешностью имеют одинаковое число решений. В этом случае число n_2 назовем когерентным с числом n_1 . Если n' пробегает когерентные с n_1 числа, то вместо бинарной задачи (17) достаточно решить тернарную аддитивную задачу

$$n' - \varphi - D'v = 0. \quad (23)$$

Выгода такого подхода в том, что не нужно рассчитывать $A(n, D)$ и обрабатывать содержащие его члены.

Приведем некоторые применения нового варианта дисперсионного метода. Для аддитивной проблемы делителей, трактованной в (3), получаем формулу

$$\sum_{m \leq n} \tau(m+1) \tau_n(m) = k! A_n S_k n (\ln n)^k + Bn (\ln n)^{k-1} (\ln \ln n)^k, \quad (24)$$

где A_n, S_k — константы, поясненные в (3).

Для проблемы делителей сдвинутых простых чисел Е. С. Тичмарша получаем формулу

$$\sum_{p \leq n} \tau(p-1) = \frac{315\zeta(3)}{2\pi^4} n + R(n), \quad (25)$$

где $R(n) = O\left(\frac{n}{(\ln n)^\alpha}\right)$ и $\alpha > 0$ — любая константа, меньшая 1.

Поступило
1 II 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Линник, ДАН, 120, № 5, 960 (1958). ² Ю. В. Линник, ДАН, 123, № 6, 975 (1958). ³ Yu. V. Linnik, Proc. of the Intern. Congress of Math., Edinburgh, 1958, Cambridge, 1960, p. 313. ⁴ Ю. В. Линник, Матем. сборн., 51 (93), № 2, 129 (1960). ⁵ Yu. V. Linnik, Acta Math. Acad. Sci. Hungaricae, 4, № 3—4, 225 (1953). ⁶ Ю. В. Линник, Изв. АН СССР, сер. матем., 24, № 5, 629 (1960).

Б. И. ПЛОТКИН

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОРФИЗМОВ НИЛЬПОТЕНТНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 28 XI 1960)

1. Основным результатом заметки является следующая теорема.

Теорема 1. *Конечное множество автоморфизмов M нильпотентной группы G тогда и только тогда нильпотентно относительно G , когда оно нильпотентно относительно фактор-группы G/G' (здесь G' обозначает коммутант группы G).*

Приводятся некоторые примыкающие к этой теореме факты и, в частности, новое доказательство следующей теоремы Ф. Холла ⁽¹⁾:

Если в группе G имеется нильпотентный нормальный делитель N такой, что G/N' — нильпотентная группа, то и G — нильпотентная группа.

Напомним обозначения и определения. Пусть G — группа и M — некоторое множество ее автоморфизмов. Наряду с коммутаторами, составленными из элементов группы G или автоморфизмов, будем рассматривать коммутаторы вида $[g, \sigma]$, где $g \in G$ и σ — автоморфизм: $[g, \sigma] = g^{-1} \cdot \sigma(g)$. Через $[A, M]$ ($A \subseteq G$) будем обозначать подгруппу, порожденную коммутаторами $[g, \sigma]$ по всем $g \in A$, $\sigma \in M$. Обозначим далее:

$$[G, M] = [G, M(1)], \dots, [G, M(n)] = [[G, M(n-1)], M];$$
$$[[\dots [g, \sigma_{i_1}], \sigma_{i_2}], \dots], \sigma_{i_k} = [g; \sigma_{i_1}, \sigma_{i_2}, \dots, \sigma_{i_k}].$$

Конечное множество M называется нильпотентным относительно группы G , если для любого элемента $g \in G$ найдется такой показатель $n = n(g)$, что при $m > n$ все элементы вида $[g; \sigma_{i_1}, \dots, \sigma_{i_m}]$, где $\sigma_{i_k} \in M$, равны единице группы G . Группа автоморфизмов Γ группы G называется внешне локально нильпотентной (локально нильпотентной относительно G), если любое ее конечное подмножество нильпотентно относительно G . Γ называется финитно стабильной, если в G имеется конечный нормальный ряд из Γ -допустимых подгрупп, во всех факторах которого элементы из Γ индуцируют тождественные автоморфизмы (такой ряд называется Γ -стабильным). Наконец, группа Γ называется локально финитно стабильной, если для любой подгруппы F из Γ , имеющей конечное число образующих, в G имеется локальная система из F -допустимых подгрупп G_α , в каждой из которых F действует как финитно стабильная группа. Здесь и в дальнейшем, говоря о действии множества автоморфизмов некоторой группы G относительно подгрупп и фактор-групп из G , мы имеем в виду действие соответствующего индуцированного множества автоморфизмов.

Известно, что группа автоморфизмов Γ нильпотентной группы G тогда и только тогда внешне локально нильпотентна, когда она локально финитно стабильна.

2. Везде дальше \mathfrak{G} — некоторая группа, Φ и Σ — ее группы автоморфизмов, причем Σ инвариантна относительно Φ ; H — Φ - и Σ -допустимый

нормальный делитель в \mathfrak{G} и Σ индуцирует тождественные автоморфизмы в \mathfrak{G}/H и H . Через \mathcal{E} и E мы будем обозначать единицы соответственно в группе автоморфизмов и в абстрактной группе.

В заметке ⁽²⁾ приводится следующее утверждение.

Если $[\mathfrak{G}, \Phi] \subseteq H$, то при любом $g \in \mathfrak{G}$ справедливо соотношение $[g, [\Sigma, \Phi(n)]] = [[g, \Sigma], \Phi(n)]$ ($n = 1, 2, \dots$). Покажем, что в этом соотношении элемент g можно заменить всей группой \mathfrak{G} , т. е. справедлива:

Лемма 1. Если $[\mathfrak{G}, \Phi] \subseteq H$, то при любом n будет

$$[\mathfrak{G}, [\Sigma, \Phi(n)]] = [[\mathfrak{G}, \Sigma], \Phi(n)].$$

Рассмотрим случай $n = 1$. Тот факт, что $[\mathfrak{G}, [\Sigma, \Phi]] \subseteq [[\mathfrak{G}, \Sigma], \Phi]$ непосредственно следует из ⁽²⁾, так как подгруппа $[\mathfrak{G}, [\Sigma, \Phi]]$ порождается подгруппами $[g, [\Sigma, \Phi]]$ по всем $g \in \mathfrak{G}$.

Для доказательства обратного включения заметим вначале, что $[\mathfrak{G}, \Sigma]$ и, в частности, $[\mathfrak{G}, [\Sigma, \Phi]] = A$ содержатся в центре H . Образующие элементы в $[\mathfrak{G}, \Sigma]$ имеют вид $a_{i,j} = [g_i, \sigma_j]$, где $g_i \in \mathfrak{G}$, $\sigma_j \in \Sigma$. Для каждого такого $a_{i,j}$ будет $[a_{i,j}, \varphi] \in A$; здесь φ — произвольный элемент из Φ . Пусть теперь a и b — два элемента из H такие, что $[a, \varphi] = x \in A$ и $[b, \varphi] = y \in A$. Тогда $\varphi(a) = ax$; $\varphi(b) = by$ и $\varphi(ab) = ax \cdot by = ab \cdot xy$. Кроме того $\varphi(a^{-1}) = a^{-1}x^{-1}$. Отсюда $[a^{\epsilon_1} b^{\epsilon_2}, \varphi] \in A$ при $\epsilon_i = \pm 1$. Таким образом, если h — произведение положительных и отрицательных степеней элементов типа $a_{i,j}$, то $[h, \varphi] \in A$, что и доказывает обратное включение: $[[\mathfrak{G}, \Sigma], \Phi] \subseteq [\mathfrak{G}, [\Sigma, \Phi]]$. Для любого n формула получается по индукции.

Из приведенной формулы, в частности, видно, что если при некотором n $[\Sigma, \Phi(n)] = \mathcal{E}$, то $[[\mathfrak{G}, \Sigma], \Phi(n)] = E$, т. е. Φ финитно стабильна относительно $[\mathfrak{G}, \Sigma]$.

Следующая лемма обобщает этот факт для случая, когда H — центральная подгруппа в \mathfrak{G} .

Лемма 2. Пусть H — центральная подгруппа в \mathfrak{G} и Φ индуцирует финитно стабильную группу автоморфизмов в \mathfrak{G}/H . Тогда, если при некотором n $[\Sigma, \Phi(n)] = \mathcal{E}$, то Φ финитно стабильна относительно $[\mathfrak{G}, \Sigma]$.

Доказательство. Пусть нормальный ряд \mathfrak{A}

$$H = \mathfrak{G}_0 \subset \mathfrak{G}_1 \subset \dots \subset \mathfrak{G}_{i-1} \subset \mathfrak{G}_i \subset \dots \subset \mathfrak{G}_{n-1} \subset \mathfrak{G}_n = \mathfrak{G}$$

является Φ -стабильным рядом. Так как все \mathfrak{G}_i содержат H , то все они Σ -допустимы. Обозначим $H_i = [\mathfrak{G}_i, \Sigma]$. Мы получим ряд

$$E = H_0 \subset H_1 \subset \dots \subset H_{i-1} \subset H_i \subset \dots \subset H_{n-1} \subset H_n = [\mathfrak{G}, \Sigma],$$

все члены которого являются Φ -допустимыми нормальными делителями группы \mathfrak{G} . Покажем, что этот ряд можно уплотнить до Φ -стабильного.

Беря вместо \mathfrak{G} в лемме 1 подгруппу \mathfrak{G}_i , мы видим, что Φ финитно стабильна относительно H_i . Докажем теперь, что Φ финитно стабильна относительно произвольного фактора H_i/H_{i-1} . Этим лемма будет доказана. Введем обозначения: $\bar{\mathfrak{G}} = \mathfrak{G}_i/H_{i-1}$; $\bar{H} = \mathfrak{G}_{i-1}/H_{i-1}$; $\bar{\Sigma}$ и $\bar{\Phi}$ — группы автоморфизмов, индуцируемые группами Σ и Φ в $\bar{\mathfrak{G}}$.

Ясно, что $[\bar{\Sigma}, \bar{\Phi}(n)] = \mathcal{E}$ и что $\bar{\Sigma}$ индуцирует тождества в \bar{H} и $\bar{\mathfrak{G}}/\bar{H}$, а $\bar{\Phi}$ — в $\bar{\mathfrak{G}}/\bar{H}$. Как и раньше, мы теперь получаем, что $[[\bar{\mathfrak{G}}, \bar{\Sigma}], \bar{\Phi}(n)] = \bar{E}$ или $[[\mathfrak{G}_i, \Sigma], \Phi(n)] = [H_i, \Phi(n)] \subseteq H_{i-1}$. Лемма доказана.

Следующая теорема в неявном виде содержится в работе Ф. Холла ⁽¹⁾.

Теорема 2. Пусть G — нильпотентная группа и Γ — ее группа автоморфизмов. Тогда, если Γ — финитно стабильна относительно G/G' , то Γ финитно стабильна и относительно группы G .

Доказательство. Применим индукцию по длине s нижнего центрального ряда группы G . Для $s = 1$ теорема тривиальна. Пусть она уже

доказана для всех $s < k$ и пусть ряд

$$G \supset G^{(1)} \supset G^{(2)} \supset \dots \supset G^{(k-2)} \supset G^{(k-1)} \supset G^{(k)} = E(*)$$

является нижним центральным рядом группы G с длиной k . В соответствии с предположением индукции будем считать, что Γ финитно стабильна относительно $G/G^{(k-1)}$. Обозначим $G^{(k-2)} = \mathfrak{G}$, $G^{(k-1)} = H$; H — центральная подгруппа в \mathfrak{G} . Пусть, далее, Σ — группа автоморфизмов, индуцируемых внутренними автоморфизмами группы G в \mathfrak{G} ; Φ — группа, которую Γ индуцирует в \mathfrak{G} . Очевидно, что Σ индуцирует тождества в H и \mathfrak{G}/H , Φ финитно стабильна в \mathfrak{G}/H , что $[\mathfrak{G}, \Sigma] = [\mathfrak{G}, G]$ и что Σ инвариантна относительно Φ .

Так как Γ финитно стабильна относительно $G/G^{(k-1)}$, то при некотором n $[G, \Gamma(n)]$ принадлежит центру группы G и, следовательно, $[\Sigma, \Phi(n)] = \mathcal{E}$. По лемме 2 мы сразу получаем, что Φ финитно стабильна в $[\mathfrak{G}, \Sigma] = G^{(k-1)}$, что и доказывает теорему.

Из этой теоремы непосредственно вытекает упоминавшаяся во введении теорема Ф. Холла.

Лемма 3. Пусть H — центральная подгруппа в \mathfrak{G} . Пусть, далее, Φ имеет конечное число образующих и в Σ имеется локальная система из инвариантных относительно Φ подгрупп Σ_α таких, что для каждой Σ_α найдется $n = n(\Sigma_\alpha)$ такое, что $[\Sigma_\alpha, \Phi(n)] = \mathcal{E}$. Тогда, если Φ локально финитно стабильна относительно \mathfrak{G}/H , то Φ локально финитно стабильна и относительно $[\Sigma, \mathfrak{G}]$.

Доказательство. Подгруппы вида $[\mathfrak{G}, \Sigma_\alpha]$ составляют локальную систему в $[\mathfrak{G}, \Sigma]$ и все они Φ -допустимы. Поэтому достаточно показать, что Φ локально финитно стабильна относительно каждой из этих подгрупп. Так как Φ имеет конечное число образующих, то в \mathfrak{G}/H имеется локальная система из Φ -допустимых подгрупп \mathfrak{G}_β/H , в каждой из которых Φ индуцирует финитно стабильную группу автоморфизмов. Беря теперь в лемме 2 в качестве \mathfrak{G} подгруппу \mathfrak{G}_β и за Σ — Σ_α , мы получим, что Φ индуцирует финитно стабильную группу автоморфизмов в $[\mathfrak{G}_\beta, \Sigma_\alpha]$. Так как подгруппы $[\mathfrak{G}_\beta, \Sigma_\alpha]$ по всем \mathfrak{G}_β составляют локальную систему $[\mathfrak{G}, \Sigma]$, то утверждение доказано.

Докажем теперь теорему 1. Будем считать, что теорема доказана для всех нильпотентных групп класса $s < k$, и допустим, что G — нильпотентная группа, нижний центральный ряд которой (*) имеет длину k . Пусть M — конечное множество автоморфизмов группы G , нильпотентное относительно G/G' ; M нильпотентно также и относительно $G/G^{(k-1)}$. Обозначим через Γ группу автоморфизмов группы G , порожденную множеством M . Так как G — нильпотентная группа, то из нильпотентности M относительно $G/G^{(k-1)}$ следует, что Γ локально финитно стабильна относительно $G/G^{(k-1)}$. Это значит, что в $G/G^{(k-1)}$ имеется локальная система из Γ -допустимых подгрупп $G_\alpha/G^{(k-1)}$, относительно каждой из которых Γ действует как финитно стабильная группа — для каждой G_α найдется такое $n = n(G_\alpha)$, что $[G_\alpha, \Gamma(n)]$ принадлежит центру группы G . В дальнейшем мы воспользуемся теми же обозначениями, что и при доказательстве теоремы 2. Обозначим еще через Σ_α подгруппу в Σ , соответствующую G_α . Ясно, что Σ_α инвариантна относительно Γ и для $n = n(G_\alpha)$ будет $[\Sigma_\alpha, \Gamma(n)] = \mathcal{E}$, так что условия леммы 3 выполняются, и поэтому Γ локально финитно стабильна относительно $[\mathfrak{G}, \Sigma] = G^{(k-1)}$, что и доказывает теорему.

Одновременно доказана следующая теорема:

Теорема 3. Пусть G — нильпотентная группа и Γ — ее группа автоморфизмов. Γ тогда и только тогда локально нильпотентна относительно G , когда она локально нильпотентна относительно G/G' .

Из этой теоремы легко вытекает следующий признак локально нильпотентной абстрактной группы.

Если в группе G имеется нильпотентный нормальный делитель N такой, что G/N' — локально нильпотентная группа, то и G — локально нильпотентная группа.

Теорема 4. Пусть G — нильпотентная группа, Γ — ее группа автоморфизмов и Σ — нормальный делитель в Γ . Пусть еще Γ индуцирует финитно стабильные (внешне локально нильпотентные) группы автоморфизмов в $G/[G, \Sigma]$ и (через внутренние автоморфизмы) в Σ/Σ' . Тогда, если Σ — финитно стабильна относительно G , то и Γ финитно стабильна (соответственно локально нильпотентна) относительно G .

Доказательство. Рассмотрим только случай внешней локальной нильпотентности. Из того, что Σ финитно стабильна относительно G , следует, что Σ — нильпотентная группа. Но тогда по предыдущей теореме Γ локально нильпотентна относительно Σ . Ограничиваясь случаем, когда Γ имеет конечное число образующих, мы видим, что в Σ имеется локальная система из инвариантных относительно Γ подгрупп Σ_α , в каждой из которых Γ индуцирует финитно стабильную группу автоморфизмов.

Пусть в начале G — абелева группа. Обозначим $[G, \Sigma] = G_1, \dots, [G_i, \Sigma] = G_{i+1}$. Получим в G убывающий ряд Σ -коммутантов $G \supset G_1 \supset \dots \supset G_{k-2} \supset G_{k-1} \supset G_k = E$. Этот ряд состоит из Γ -допустимых подгрупп и является стабильным относительно Σ . Если ряд имеет длину $k = 2$, то теорема непосредственно содержится в лемме 3. Пусть она уже доказана для рядов длины $\leq k - 1$. Тогда Γ локально нильпотентна относительно G/G_{k-1} и, в частности, относительно G_{k-2}/G_{k-1} . Применяя лемму 3 к группе G_{k-2} , мы получим, что Γ локально нильпотентна относительно $[G_{k-2}, \Sigma] = G_{k-1}$. Следовательно, Γ локально нильпотентна относительно G .

Рассмотрим теперь случай, когда G — нильпотентная группа. Так как Σ финитно стабильна относительно G , то Σ финитно стабильна и относительно фактор-группы G/G' . Ясно также, что из локальной нильпотентности Γ относительно $G/[G, \Sigma]$ вытекает локальная нильпотентность Γ относительно фактор-группы группы G/G' по ее Σ -коммутанту. Отсюда следует, что Γ локально нильпотентна относительно G/G' . По теореме 3 Γ локально нильпотентна относительно G .

Поступило
15 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Hall, Illinois J. Math., 2, № 4 B, 787 (1958). ² Б. И. Плоткин, В. Г. Виляцер, ДАН, 134, № 3, 529 (1960).

Член-корреспондент АН СССР А. В. ПОГОРЕЛОВ

ИЗОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПУНКТИРОВАННЫХ ВЫПУКЛЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Пусть F — замкнутая регулярная поверхность с положительной гауссовой кривизной. Удалим из поверхности F конечное число точек и обозначим полученную при этом поверхность с «проколами» F' . Спрашивается, допускает ли F' нетривиальные изометрические преобразования? То есть существуют ли регулярные поверхности, изометричные F' , не равные F' ? Простой пример сферы, пунктированной в двух диаметрально противоположных точках, показывает, что возможность нетривиальных изометрических преобразований F' , вообще говоря, не исключена. И действительно, имеет место следующая теорема:

Теорема. *Любая замкнутая выпуклая регулярная поверхность с положительной кривизной, пунктированная в двух произвольных точках, допускает по крайней мере счетное множество нетривиальных изометрических преобразований в классе регулярных поверхностей.*

Доказательство. Определим на полуоси $\rho \geq 0$ регулярную функцию $g(\rho)$ следующими условиями:

$$\begin{aligned} g'' > 0 & \text{ при } \rho < \varepsilon; & g(0) = 0, & \int_0^\varepsilon g'' d\rho = n - 1, \\ g'' = 0 & \text{ при } \rho \geq \varepsilon; & g'(\varepsilon) = 1, & \end{aligned}$$

где n — целое положительное число. Такая функция $g(\rho)$ строится без труда.

Зададим теперь в пространстве с цилиндрическими координатами ρ, θ, h метрику линейным элементом

$$ds^2 = d\rho^2 + g^2 d\theta^2 + dh^2.$$

Полученное при этом риманово пространство, будем обозначать его R , имеет неположительную кривизну, а в области R_ε : $\rho > \varepsilon$ является локально эвклидовым.

Построим специальное локально эвклидово пространство E . Для этого введем в эвклидовом пространстве E_0 декартовы координаты x, y, z и сделаем в нем разрез по полуплоскости $y = 0, x \geq 0$. Возьмем n экземпляров пространств с таким разрезом E_1, \dots, E_n и произведем склеивание этих пространств по берегам разрезов E_h, E_{h+1} , естественно прилегающим, т. е. противоположным. В результате такого склеивания получится локально эвклидово пространство E с особенностью вдоль оси z . Обозначим E_ε область пространства E , состоящую из точек, удаленных на расстояние большее ε от оси z . При подходящем выборе $\varepsilon'(\varepsilon)$ пространства R_ε и E_ε изометричны.

Погрузим теперь изометрически поверхность F , которая пунктируется в точках A и B , в пространстве R так, чтобы точка A совпадала с данной точкой A_R на оси пространства ($\rho = 0$), а фиксированный двумерный элемент поверхности в этой точке совпал с данным, изометричным ему, элементом α_R пространства R в точке A_R . Возможность такого изометрического вложения F в R обеспечена теоремой, содержащейся в работе (1). Варьируя

элемент α_R , можно добиться, чтобы точка B поверхности тоже попала на ось пространства. А теперь сделаем предельный переход $\varepsilon \rightarrow 0$. При этом пространство R перейдет в локально евклидово пространство E , а поверхность F_R — результат изометрического вложения F в R — в некоторую регулярную локально выпуклую поверхность F_E с особенностями в двух точках A_E и B_E , предельных для A_R и B_R .

Отобразим локально евклидово пространство E на исходное евклидово пространство E_0 , сопоставляя произвольной точке $X \subset E$ геометрически совпадающую с ней точку E_0 . Это отображение локально изометрично. Оно переводит поверхность F_E в изометричную ей поверхность F_0 . Поверхность F_0 , будучи локально выпуклой поверхностью с регулярной метрикой и положительной кривизной, регулярна всюду, кроме точек A_0 и B_0 , соответствующих A_E и B_E . Каждый луч, исходящий из точки C оси z , расположенной между A_0 и B_0 , пересекает поверхность F_0 в n точках (некоторые из них могут совпадать). Таким образом, поверхность F_0 , изометричная поверхности F , пунктированной в точках A и B , существенно зависит от целочисленного параметра n . Отсюда следует, что пунктированная в двух точках выпуклая поверхность допускает по крайней мере счетное множество нетривиальных изометрических преобразований. Теорема доказана.

Физико-технический институт низких температур
Академии наук СССР

Поступило
14 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Погорелов, ДАН, 137, № 2 (1961).

Ю. Л. РАБИНОВИЧ и С. В. НЕСТЕРОВ

ОБЩИЙ ВИД ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ,
ПОРЯДОК КОТОРЫХ ПОНИЖАЕТСЯ С ПОМОЩЬЮ ОПЕРАТОРА
ОБОБЩЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ D^α

(Представлено академиком И. Г. Петровским 2 XII 1960)

1. В в е д е н и е. Оператор D^α , т. е. интегральное преобразование с ядром Эйлера—Коши $(z - \zeta)^{-\alpha-1}$ (1), переводит дифференциальное выражение порядка n вида

$$\mathcal{L}[u] = \sum_{k=0}^n p_k(z) \frac{d^{n-k} u}{dz^{n-k}}, \quad (1)$$

где $p_k(z)$ — полиномы степеней m_k , в выражение

$$T_\alpha[v] = \sum_{k=0}^l q_k(z, \alpha) \frac{d^{l-k} v}{dz^{l-k}}, \quad (2)$$

причем

$$l = \max(m_0, m_1 + 1, m_2 + 2, \dots, m_n + n); \quad (3)$$

$$q_k(z, \alpha) = \sum_{h=0}^{\min(k, n)} \binom{\alpha}{k-h} p_h^{(k-h)}(z). \quad (4)$$

Между выражениями \mathcal{L} и T_α имеет место зависимость

$$D^\alpha \mathcal{L}[u] = T_\alpha[D^{\alpha-1} u] \quad (2, 3). \quad (5)$$

Пусть

$$m_0 = n; \quad m_k \leq n - k \text{ при } k = 1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

Тогда

$$l = n. \quad (7)$$

Положив

$$p_{n-k}(z) = \sum_{h=0}^k p_{n-k,h} z^{k-h}, \quad q_{n-k}(z, \alpha) = \sum_{h=0}^k \Phi_{kh}(\alpha) z^h, \quad (8)$$

находим

$$\Phi_{k0}(\alpha) = \sum_{h_1=0}^{n-k} p_{n-k-h_1,k} \alpha(\alpha-1) \dots (\alpha-h_1+1); \quad (9)$$

$$\Phi_{kh}(\alpha) = \frac{1}{h!} \Delta^h \Phi_{k-h,0}(\alpha), \quad (10)$$

где Δ^h — конечная разность порядка h .

При выполнении условий (6) $z = \infty$ — регулярно особая точка уравнения

$$\mathcal{L}[u] = 0 \quad (11)$$

с характеристическими показателями q_1, q_2, \dots, q_n , удовлетворяющими определяющему уравнению

$$\Phi_{00}(q) = 0. \quad (12)$$

В случае отсутствия логарифмов показателю q_k принадлежит каноническое при $z = \infty$ решение $u_k(z)$ уравнения (11), разлагающееся в окрестности $z = \infty$ в ряд

$$u_k(z) = \sum_{m=0}^{\infty} A_{km} z^{\rho_k - m}. \quad (13)$$

Оператор $D_{\infty z}^{\alpha}$ определяется контурным интегралом

$$D_{\infty z}^{\alpha} f(z) = \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{2\pi i (1 - e^{2(\alpha - \beta)\pi i})} \int_C (\zeta - z)^{-\alpha - 1} f(\zeta) d\zeta, \quad (14)$$

где $C = \zeta_0 z^+ \zeta_0 \infty^+ \zeta_0 z^- \zeta_0 \infty^- \zeta_0$, причем ζ_0 — произвольная правильная точка подынтегральной функции, петли $\zeta_0 \infty^{\pm} \zeta_0$ охватывают все особые точки, а $\zeta_0 z^{\pm} \zeta_0$ — лишь особую точку $\zeta = z$ подынтегральной функции (4). При этом

$$D_{\infty z}^{\alpha} z^{\beta} = e^{\pm \pi \alpha i} \frac{\Gamma(\alpha - \beta)}{\Gamma(-\beta)} z^{\beta - \alpha}. \quad (15)$$

Каноническим решениям (13) уравнения (11) соответствуют канонические решения уравнения $T_{\alpha}[v] = 0$ вида

$$v_k(z, \alpha) = D_{\infty z}^{\alpha} u_k(z) = e^{\pm \pi \alpha i} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha - \rho_k + m)}{\Gamma(m - \rho_k)} A_{km} z^{\rho_k - \alpha - m}. \quad (16)$$

Если $\alpha = \rho_k - h$, где $h = 0, 1, 2, \dots$, то $v_k \equiv \infty$, причем

$$\begin{aligned} v_k(z) &= \lim_{\alpha \rightarrow \rho_k - h} \frac{v_k(z, \alpha)}{\Gamma(\alpha - \rho_k)} = \\ &= e^{\pm \pi(\rho_k - h)i} \sum_{m=0}^h (-1)^m \frac{h(h-1)\dots(h-m+1)}{\Gamma(m - \rho_k)} A_{km} z^{h-m}. \end{aligned} \quad (17)$$

2. В настоящей работе исследуются свойства тех выражений $\mathcal{L}[u]$, порядок которых понижается с помощью оператора D^{α} . Если при выполнении условий (6) имеют место соотношения

$$q_n(z, \alpha) \equiv 0, \quad q_{n-1}(z, \alpha) \equiv 0, \dots, \quad q_{n-\mu+1}(z, \alpha) \equiv 0 \quad (18)$$

при любом z и фиксированном $\alpha = \alpha_1$, то, положив

$$\Lambda[w] = \sum_{k=0}^{n-\mu} q_k(z, \alpha_1) \frac{d^{n-\mu-k} w}{dz^{n-\mu-k}}, \quad (19)$$

мы получим

$$D^{\alpha_1} \mathcal{L}[u] = \Lambda[D^{\alpha_1 + \mu} u]. \quad (20)$$

В этом случае оператор D^{α_1} переводит выражение n -го порядка $\mathcal{L}[u]$ в выражение $(n - \mu)$ -го порядка $\Lambda[w]$, где $w = D^{\alpha_1 + \mu} u$.

Т е о р е м а. Пусть даны натуральные числа n и $\mu < n$, полиномы $p_0(z), p_1(z), \dots, p_{n-\mu}(z)$ степеней $n, n-1, \dots, \mu$ и комплексное число α_1

Тогда уравнения (18) при $\alpha = \alpha_1$ однозначно определяют полиномы $p_{n-\mu+1}(z), \dots, p_n(z)$. Соответствующее выражение $\mathcal{L}[u]$ удовлетворяет соотношению (20), т. е. оператор D^{α_1} понижает порядок $\mathcal{L}[u]$ на μ единиц. Уравнения (18) при $\alpha = \alpha_1$ равносильны уравнениям

$$\Phi_{00}(\alpha_1) = 0; \quad \Phi_{00}(\alpha_1 + 1) = 0; \dots; \Phi_{00}(\alpha_1 + \mu - 2) = 0; \quad (21)$$

$$\Phi_{00}(\alpha_1 + \mu - 1) = 0;$$

$$\Phi_{10}(\alpha_1) = 0; \quad \Phi_{10}(\alpha_1 + 1) = 0; \dots; \Phi_{10}(\alpha_1 + \mu - 2) = 0;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\Phi_{\mu-2,0}(\alpha_1) = 0; \quad \Phi_{\mu-2,0}(\alpha_1 + 1) = 0; \quad (22)$$

$$\Phi_{\mu-1,0}(\alpha_1) = 0.$$

Уравнения (21) означают, что порядок α_1 оператора D^{α_1} , а также числа $\alpha_1 + 1, \dots, \alpha_1 + \mu - 1$ являются характеристическими показателями уравнения (11) при $z = \infty$. Пусть при любом натуральном h

$$\Phi_{00}(\alpha_1 - h) \neq 0. \quad (23)$$

Тогда из условий (22) следует, что показателям $q_k = \alpha_1 + k - 1$ ($k = 1, 2, \dots, \mu$) принадлежат μ линейно независимых свободных от логарифмов решений $u_k(z)$ уравнения (11) вида (13).

3. Так как при $1 \leq k \leq \mu$ $q_k - \alpha_1 = k - 1$, то решения $v_1(z, \alpha_1), \dots, v_\mu(z, \alpha_1)$ уравнения $T_{\alpha_1}[v] = 0$ теряют смысл и должны быть заменены решениями $v_k(z) = \lim_{\alpha \rightarrow \alpha_1} \frac{v_k(z, \alpha)}{\Gamma(\alpha - \alpha_1 - k + 1)}$, причем $v_k(z)$ полином $(k-1)$ -й степени. Если разности $\rho_{\mu+1} - \alpha_1, \dots, \rho_n - \alpha_1$ не целые, то функции

$$w_{\mu+1} = D_{\infty z}^{\alpha_1 + \mu} u_{\mu+1}(z), \dots, w_n(z) = D_{\infty z}^{\alpha_1 + \mu} u_n(z) \quad (24)$$

образуют фундаментальную систему уравнения

$$\Lambda[w] = 0. \quad (25)$$

С другой стороны, при $1 \leq k \leq \mu$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \alpha_1} \sum_{j=0}^{\mu-1} q_{n-j}(\alpha) \frac{d^j v_k(z, \alpha)}{dz^j} = Q_k(z),$$

где $Q_k(z)$ — полином степени $k-1$, так что функции $w_k = D_{\infty z}^{\alpha_1 + \mu} u_k$ при $k \leq \mu$ удовлетворяют уравнениям $\Lambda[w_k] = -Q_k$, откуда следует, что все n функций $w_i = D_{\infty z}^{\alpha_1 + \mu} u_i(z)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) образуют фундаментальную систему уравнения

$$\frac{d^\mu}{dz^\mu} \Lambda[w] = 0. \quad (26)$$

Фундаментальная же система уравнения

$$D^{\alpha_1} \mathcal{L}[u] = 0 \quad (27)$$

состоит из функций $1, z, z^2, \dots, z^{\mu-1}, D_{\infty z}^{\alpha_1} u_{\mu+1}(z), \dots, D_{\infty z}^{\alpha_1} u_n(z)$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Л. Айнс, Обыкновенные дифференциальные уравнения, гл. VIII, 1939.
Н. Я. Сонин, Матем. сборн., 6, 1 (1872). ³ П. А. Некрасов, Матем. сборн., 4 (1888). ⁴ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 2, 951, стр. 520—529.

Н. С. СИНЮКОВ

ОБ ОДНОМ ИНВАРИАНТНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ РИМАНОВЫХ ПРОСТРАНСТВ С ОБЩИМИ ГЕОДЕЗИЧЕСКИМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 1 XII 1960)

В работе сначала рассматриваются любые два риманова пространства с общими геодезическими. По метрическим тензорам этих пространств и функции, определяющей их геодезическое отображение, строятся метрические тензоры другой пары римановых пространств тоже с общими геодезическими. Затем рассматриваются пространства, получаемые применением этого преобразования к пространствам постоянной кривизны, и, вообще говоря, не являющиеся пространствами постоянной кривизны. Наконец, для несколько более общих пространств доказывается существование нетривиального геодезического отображения на римановы пространства с метрическим тензором определенного вида.

1 Пусть риманово пространство V_n с метрическим тензором g_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$) допускает нетривиальное геодезическое отображение на риманово пространство V_n' с метрическим тензором \bar{g}_{ij} , определяемое градиентом $\psi_i \neq 0$, т. е.

$$\bar{g}_{ij,k} = 2\psi_k \bar{g}_{ij} + \psi_i \bar{g}_{kj} + \psi_j \bar{g}_{ki}, \quad (1)$$

где запятая — знак ковариантной производной в V_n . Полагая

$$\check{g}_{ij} = e^{2\psi} \bar{g}^{\alpha\beta} g_{\alpha i} g_{\beta j}, \quad (2)$$

где \bar{g}^{ij} — элементы обратной матрицы для $\|\bar{g}_{ij}\|$, из (1) получаем

$$\check{g}_{ij,k} = \lambda_i g_{kj} + \lambda_j g_{ki}, \quad \lambda^i = -\psi_\alpha g^{\alpha i} e^{2\psi}. \quad (3)$$

Легко видеть, что всегда возможен и обратный переход от (3) к (1), если $|\check{g}_{ij}| \neq 0$. Уравнения (3) показывают, что тензор \check{g}_{ij} определяется из них по λ_i и g_{kj} с точностью до ковариантно постоянного тензора в V_n . А стало быть и задача геодезического отображения V_n решается с точностью до ковариантно постоянных тензоров. Этот факт в частном случае был обнаружен ранее в (4). Вводя тензор

$$\hat{g}_{ij} = e^{2\psi} g_{ij}, \quad (4)$$

из (3) получаем в \check{V}_n с метрическим тензором \check{g}_{ij} уравнения вида (1).

Таким образом, доказана

Теорема 1. Если риманово пространство V_n с метрическим тензором g_{ij} допускает нетривиальное геодезическое отображение на \bar{V}_n с метрическим тензором \bar{g}_{ij} , определяемое градиентом ψ_i , что риманово пространство \check{V}_n допускает нетривиальное геодезическое отображение на \hat{V}_n , определяемое

тем же вектором ψ_i , причем их метрические тензоры определяются по формулам (2) и (4) соответственно.

Найденное преобразование пары римановых пространств с общими геодезическими назовем для краткости Γ -преобразованием. Поскольку при условиях теоремы \bar{V}_n допускает геодезическое отображение на V_n , определяемое вектором $-\psi_i$, аналогично получаем еще пару пространств с общими геодезическими.

Проверка показывает, что применение Γ -преобразования к пространствам \check{V}_n и \hat{V}_n , возвращает нас к V_n^{\square} и \bar{V}_n , т. е. Γ -преобразование носит инволютивный характер.

2. Рассмотрим Γ -преобразование применительно к пространствам V_n постоянной кривизны K и \bar{V}_n постоянной кривизны \bar{K} ($n > 2$). Тогда дополнительно к уравнениям (1) имеем условие

$$Kg_{ij} - \psi_{ij} = \bar{K}\bar{g}_{ij}, \quad \psi_{ij} = \psi_{i,j} - \psi_i\psi_j. \quad (5)$$

Используя зависимость между тензорами кривизны конформных пространств V_n , \hat{V}_n и соотношение (5), получим

$$\hat{R}_{ij} = Ag_{ij} + B\bar{g}_{ij}, \quad A = (n-1)(K + \Delta_1\psi) - \bar{K}\bar{g}, \quad B = \bar{K}(n-2), \quad (6)$$

где \hat{R}_{ij} — тензор Риччи \hat{V}_n ; $\Delta_1\psi$ — первый дифференциальный параметр Бельтрами; $\bar{g} = g^{\alpha\beta}\bar{g}_{\alpha\beta}$. Но если и \hat{V}_n — пространство постоянной кривизны \hat{K} , то из (6) следует, что

$$[-(n-1)\hat{K}e^{2\psi} - A]g_{ij} = B\bar{g}_{ij},$$

а при нетривиальном геодезическом отображении это возможно только тогда, когда $B = 0$ или, что то же, когда $\bar{K} = 0$. Нетрудно видеть, что это условие и достаточно для того, чтобы \hat{V}_n было пространством постоянной кривизны. Тем самым доказана:

Теорема 2. Для того чтобы \hat{V}_n было пространством постоянной кривизны, необходимо и достаточно, чтобы \bar{V}_n было плоским пространством.

Обозначим класс всех римановых пространств \bar{V}_n , получаемых из пространств постоянной кривизны Γ -преобразованием, через L_n^1 .

3. Совместное рассмотрение уравнений (1) и (6) дает следующее условие на пространства класса L_n^1 :

$$\hat{R}_{ij\wedge K} = \sigma_k\hat{g}_{ij} + \varphi_i\hat{g}_{kj} + \varphi_j\hat{g}_{ki}, \quad (7)$$

где положено

$$\sigma_k = e^{-2\psi}(A_{,k}^{\cdot\cdot} - 2A\psi_k), \quad \varphi_i = e^{2\psi}(\psi^\alpha\hat{R}_{\alpha i} - A\psi_i), \quad \psi^\alpha = \psi_\beta g^{\beta\alpha}, \quad (8)$$

а непосредственно из (7) следует, что

$$\sigma_i = N_1\hat{R}_{,i}^{\cdot\cdot}, \quad \varphi_i = N_2\hat{R}_{,i}^{\cdot\cdot}, \quad N_1 = \frac{n}{n(n+1)-2}, \quad N_2 = \frac{n-2}{2[n(n+1)-2]}. \quad (9)$$

Вычисления показывают, что в \hat{V}_n тензор \hat{g}_{ij} , определенный равенствами (2) и (6), вследствие (7) и (8) удовлетворяет уравнениям вида (1). В то же время из (5) и (6) имеем

$$\psi_{ij} = \left(K + \frac{A}{n-2}\right)e^{-2\psi}\hat{g}_{ij} - \frac{1}{n-2}\hat{R}_{ij}. \quad (10)$$

Эти уравнения можно рассматривать как условия в \hat{V}_n на ψ и A . Теперь нетрудно проверить, что V_n , определенное по формуле (4), будет пространством

ством постоянной кривизны, если \hat{V}_n конформно-плоско и ψ_i удовлетворяет условию (10).

Итак, имеет место:

Теорема 3. Для того чтобы \hat{V}_n принадлежало классу L_n^1 , необходимо и достаточно, чтобы оно было конформно-плоским, удовлетворяло условию (7) и существовало нетривиальное решение системы уравнений (8), (10) относительно ψ_i и A .

4. Рассмотрим, наконец, римановы пространства \hat{V}_n , удовлетворяющие одному соотношению (7). Обозначим этот класс пространств L_n^2 . Положив

$$\rho_{ij} = \hat{R}_{ij} - \sigma \hat{g}_{ij} + \alpha \hat{g}_{ij} \quad (\alpha = \text{const}), \quad (11)$$

видим, что тензор ρ_{ij} удовлетворяет уравнениям вида (3), причем, вследствие произвольности α , всегда можно считать $|\rho_{ij}| \neq 0$. Но тогда, как указывалось раньше, возможен переход к соотношениям вида (1) в \hat{V}_n , которым будет удовлетворять тензор

$$\bar{\rho}_{ij} = e^{2\psi} \rho^{\alpha\beta} \hat{g}_{\alpha i} \hat{g}_{\beta j}, \quad (12)$$

где $\psi_i = -\varphi^{\alpha\beta} \hat{g}_{\alpha i} \hat{g}_{\beta i}$, ρ^{ij} — элементы обратной матрицы для $\|\rho_{ij}\|$.

Учитывая (9), получаем теорему:

Теорема 4. Каждое риманово пространство \hat{V}_n класса L_n^2 ($n > 2$) с непостоянной скалярной кривизной допускает нетривиальное геодезическое отображение на риманово пространство с метрическим тензором $\bar{\rho}_{ij}$, определенным равенствами (11), (12).

Уравнения (7) и (9) дают тензорную характеристику римановых пространств класса L_n^2 .

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
16 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. С н ю к о в, ДАН, 111, № 4 (1956).

Л. П. УСОЛЬЦЕВ

АНАЛОГ ТЕОРЕМЫ ФОРТЕ — КАЦА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 XII 1960)

Имеет место следующий аналог теоремы Форте — Каца ⁽¹⁾:

Теорема. Пусть $f(t)$ — вещественнозначная, ограниченная, периодическая с периодом 1, кусочно-непрерывная функция, удовлетворяющая условию Липшица в каждом интервале непрерывности. Предположим, что $\int_0^1 f(t) dt = 0$. Пусть $g \geq 2$ — фиксированное натуральное число; p — натуральное число такое, что $(g, p) = 1$; $h = h(p)$ — натуральное число такое, что $h \leq \log p / 2 \log g$ и $h \rightarrow \infty$ при $p \rightarrow \infty$. Пусть $N_p(\lambda)$ обозначает количество целых a , $0 \leq a \leq p-1$, для которых $\sum_{k=0}^{h-1} f\left(\frac{ag^k}{p}\right) < \lambda \sqrt{h}$.

Тогда:

a) существует предел $\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\frac{1}{\sqrt{h}} \sum_{k=0}^{h-1} f\left(\frac{ag^k}{p}\right) \right)^2 = \pi^2$;

d) при $\sigma \neq 0$ $\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(\lambda)}{p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-z^2/2\sigma^2} dz$;

e) при $\sigma = 0$ $\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(\lambda)}{p} = \begin{cases} 0 & \text{при } \lambda < 0, \\ 1 & \text{при } \lambda > 0. \end{cases}$

Доказательство проводится тем же методом, что и в работе А. Г. Постникова ⁽²⁾; мы применяем метод моментов так, как это было указано в работе М. П. Минеева ⁽³⁾.

Введем следующие обозначения: $\|f\|^2 = \int_0^1 f^2(t) dt$, $\|f\|_p^2 = \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} f^2\left(\frac{a}{p}\right)$,

$$\rho(k) = \int_0^1 f(t) f(g^k t) dt, \quad \rho_p(k) = \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} f\left(\frac{a}{p}\right) f\left(\frac{ag^k}{p}\right).$$

Легко устанавливаются следующие утверждения:

$$\frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} f\left(\frac{ag^j}{p}\right) f\left(\frac{ag^k}{p}\right) = \rho_p(|k-j|);$$

при $p \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} f^2\left(\frac{a}{p}\right) = \int_0^1 f^2(x) dx + O\left(\frac{1}{p}\right),$$

$$\frac{1}{p!} \sum_{a=0}^{p-1} f\left(\frac{a}{p}\right) f\left(\frac{ag^h}{p}\right) = \int_0^1 f(x) f(g^h x) dx + O\left(\frac{g^h}{p}\right).$$

Эти утверждения дают возможность доказать, что существует предел

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\frac{1}{\sqrt{h}} \sum_{k=0}^{h-1} f\left(\frac{ag^k}{p}\right) \right)^2 = \sigma^2,$$

причем из доказательства ясно, что величина σ^2 совпадает с введенной Кацем величиной

$$\sigma^2 = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p} \int_0^1 \left(\sum_{a=0}^{p-1} f(g^k t) \right)^2 dt.$$

Далее, основную роль у нас будет играть следующая лемма:

Лемма. Второе утверждение теоремы справедливо для вещественнозначных тригонометрических многочленов.

Доказательство. Пусть $\vartheta(t) = \sum_{m=-s}^s a_m e^{2\pi i m t}$, $a_m = \bar{a}_{-m}$ — один из таких многочленов. Рассмотрим выражение]

$$I_1 = \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\sum_{x=0}^{h-1} \vartheta\left(\frac{ag^x}{p}\right) \right)^l,$$

где l — фиксированное натуральное число. Имеем

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\sum_{x=0}^{h-1} \sum_{m=-s}^s a_m e^{2\pi i m \frac{ag^x}{p}} \right)^l = \\ &= \sum_{m_l=-s}^s a_{m_l} \dots a_{m_1} \sum_{x_l=0}^{h-1} \dots \sum_{x_1=0}^{h-1} \frac{1}{p^l} \sum_{a=0}^{p-1} \exp \left[2\pi i (m_1 g^{x_1} + \dots + m_l g^{x_l}) \frac{a}{p} \right] = \\ &= \sum_{m_l=-s}^s a_{m_l} \dots a_{m_1} \sum_{x_l=0}^{h-1} 1_{x_l}^i \quad i=1, \dots, l; \quad m_1 g^{x_1} + \dots + m_l g^{x_l} \equiv 0 \pmod{p}. \end{aligned}$$

Займемся теперь подсчетом количества решений сравнения

$$m_1 g^{x_1} + \dots + m_l g^{x_l} \equiv 0 \pmod{p}$$

в числах $0 \leq x_1, \dots, x_l \leq h-1$. Рассмотрим сравнение

$$m_1 g^{x_1} + \dots + m_k g^{x_k} \equiv n_1 g^{y_1} + \dots + n_k g^{y_k} \pmod{p}, \quad (*)$$

где $m_1, \dots, m_k, n_1, \dots, n_k$ и $g \geq 2$ — фиксированные натуральные числа; $0 \leq x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_k \leq h-1$; $h \leq \log p / 2 \log g$. Возьмем p настолько большим, чтобы выполнялось строгое неравенство $|m_1| + \dots + |m_k| + |n_1| + \dots + |n_k| < \sqrt{p}$. Тогда

$$\begin{aligned} &|m_1 g^{x_1} + \dots + m_k g^{x_k} - n_1 g^{y_1} - \dots - n_k g^{y_k}| \leq \\ &\leq (|m_1| + \dots + |m_k| + |n_1| + \dots + |n_k|) g^h < \sqrt{p} y^{\log p / 2 \log g} = p, \end{aligned}$$

следовательно, для нашего p количество решений сравнения (*) в целых числах $0 \leq x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_k \leq h-1$ равно числу решений уравнения $m_1 g^{x_1} + \dots + m_k g^{x_k} = n_1 g^{y_1} + \dots + n_k g^{y_k}$ в целых числах $0 \leq x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_k \leq h-1$. Количество же решений последнего уравнения подсчитано в работе М. П. Минеева (3).

Будем говорить, следуя М. П. Минееву, что составы систем m_1, \dots, m_k и n_1, \dots, n_k совпадают, если одна система получается из другой некоторой перестановкой ее элементов. Систему m_1, \dots, m_k назовем редуцированной относительно g для системы m_1, \dots, m_k , если $\hat{m}_i = m_i / g^{i_i}$, $(\hat{m}_i, g) = 1$, $i = 1, \dots, k$. Тогда, изменив должным образом результат М. П. Минеева, получим следующее утверждение.

Пусть $\hat{m}_1, \dots, \hat{m}_k, \hat{n}_1, \dots, \hat{n}_k$ — система, редуцированная относительно g для системы $m_1, \dots, m_k, n_1, \dots, n_k$; пусть $h \leq \log p / 2 \log g$ и p — достаточное большое, например, такое, что

$$|m_1| + \dots + |m_k| + |n_1| + \dots + |n_k| < \sqrt{p}.$$

Тогда:

а) если составы систем $\hat{m}_1, \dots, \hat{m}_k$ и $\hat{n}_1, \dots, \hat{n}_k$ различны, то количество $A_k(h)$ решений сравнения (*) в числах $0 \leq x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_k \leq h-1$ оценивается как $O(h^{k-1})$;

б) если составы систем $\hat{m}_1, \dots, \hat{m}_k$ и $\hat{n}_1, \dots, \hat{n}_k$ совпадают, то $A_k(h) = i_1! \dots i_s! h^k + O(h^{k-1})$, где i_1, \dots, i_s определяются из разбиение $\hat{m}_1^{(1)} = \hat{m}_2^{(1)} = \dots = \hat{m}_{i_1}^{(1)} = \hat{m}_1^{(2)} = \dots = \hat{m}_{i_2}^{(2)} = \dots = \hat{m}_{i_s}^{(s)} = \hat{m}_1^{(s)} = \hat{m}^{(s)}$, $\hat{m}^{(\alpha)} \neq \hat{m}^{(\beta)}$, если $\alpha \neq \beta$, $i_1 + i_2 + \dots + i_s = k$.

Далее, проводя выкладки подобно тому, как это сделано в работе (3), получим

$$I_1 = \begin{cases} O(h^{(l-1)/2}), & \text{если } l \text{ нечетное,} \\ C_l^{l/2} h^{l/2} (l/2)! \sigma^l / 2^{l/2} + O(h^{l/2-1}), & \text{если } l \text{ четное.} \end{cases}$$

Отсюда

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{x=0}^{h-1} \vartheta \left(\frac{ag^x}{p} \right) \right)^l = \begin{cases} 0, & \text{если } l \text{ нечетное,} \\ C_l^{l/2} (l/2)! \sigma^l / 2^{l/2} = \sigma^l l! / 2^{l/2} (l/2)!, & \text{если } l \text{ четное.} \end{cases}$$

Рассмотрим

$$I_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} z^l e^{-z^2/2\sigma^2} dz.$$

Легко проверить, что

$$I_2 = \begin{cases} 0, & \text{если } l \text{ нечетное,} \\ \sigma^l l! / 2^{l/2} (l/2)!, & \text{если } l \text{ четное.} \end{cases}$$

Таким образом,

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{x=0}^{h-1} \vartheta \left(\frac{ag^x}{p} \right) \right)^{l_i} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} t^l e^{-t^2} dt.$$

Обозначим $k(a) = \frac{1}{\sqrt{2h\sigma}} \sum_{x=0}^{h-1} \vartheta \left(\frac{ag^x}{p} \right)$, $a = 0, 1, \dots, p-1$. Расположим

$k(a)$, $a = 0, 1, \dots, p-1$, в порядке неубывания $k(a_1) = \dots = k(a_{i_1}) < k(a_{i_1+1}) = \dots = k(a_{i_2}) < \dots < k(a_{i_{p-1}+1}) = \dots = k(a_{i_p})$, где $i_p = p$, а система чисел a_1, \dots, a_p получается некоторой перестановкой из системы чисел $0, 1, \dots, p-1$. Построим следующую функцию, которая будет, очевидно, функцией распределения:

$$\Phi_p(t) = \begin{cases} 0, & t < k(a_1) = \dots = k(a_{i_1}), \\ i_1/p, & k(a_1) = \dots = k(a_{i_1}) \leq t < k(a_{i_1+1}) = \dots = k(a_{i_2}), \\ \dots & \dots \\ i_{p-1}/p, & k(a_{i_{p-2}+1}) = \dots = k(a_{i_{p-1}}) \leq t < k(a_{i_{p-1}+1}) = \dots = k(a_{i_p}), \\ 1, & t \geq k(a_{i_p}) = k(a_p). \end{cases}$$

Сосчитаем l -й момент этой функции:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} t^l d\Phi_p(t) &= \frac{1}{p} (k^l(a_1) + \dots + k^l(a_{i_1}) + \dots + \frac{1}{p} (k^l(a_{i_{p-1}+1}) + \dots + k^l(a_{i_p})) = \\ &= \frac{1}{p} \sum_{a=0}^{p-1} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{x=0}^{h-1} \vartheta\left(\frac{ag^x}{p}\right) \right)^l. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} t^l d\Phi_p(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} t^l e^{-t^2} dt.$$

По второй предельной теореме А. А. Маркова⁽⁴⁾ $\lim_{p \rightarrow \infty} \Phi_p(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^t e^{-u^2} du$.

Ясно, что $\Phi_p(t)$ численно равно количеству выражений

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{x=0}^{h-1} \vartheta\left(\frac{ag^x}{p}\right),$$

меньших или равных t , деленному на p , т. е.

$$\Phi_p(t) = N_p(\sqrt{2}\sigma t)/p.$$

Полагая $u = z/\sqrt{2}\sigma$, получим

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(\sqrt{2}\sigma t)}{p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\sqrt{2}\sigma t} e^{-z^2/2\sigma^2} dz;$$

полагая $\lambda = \sqrt{2}\sigma t$, получим окончательно

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(\lambda)}{p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-z^2/2\sigma^2} dz.$$

Лемма доказана.

Второе утверждение теоремы следует из леммы точно так же, как и в теореме Каца⁽¹⁾. Последнее утверждение теоремы доказывается тем же путем, что и у Каца. Теорема доказана.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. К а с, Ann. of Math., 2-d ser., 47, № 1, 33 (1946). ² А. Г. П о с т н и к о в, ДАН, 133, 1298 (1960). ³ М. П. М и н е е в, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, 585 (1958). ⁴ А. А. М а р к о в, Исчисление вероятностей, 4-е изд., М., 1924.

И. В. УШАКОВА

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕМЫ ЕДИНСТВЕННОСТИ ДЛЯ ФУНКЦИЙ, СУБГАРМОНИЧЕСКИХ И МЕРОМОРФНЫХ В ЕДИНИЧНОМ КРУГЕ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 30 XI 1960)

Будем рассматривать системы кружков C_j , лежащих внутри круга $|z| < 1$ и имеющих конечную сумму неевклидовых радиусов. Множество точек, принадлежащее такой системе кружков, назовем S . Мы дадим оценку снизу вне множества S для функций, субгармонических в единичном круге, а также для функций, представленных разностью двух субгармонических функций. Основываясь на этих оценках, мы установим некоторые теоремы единственности для функций, мероморфных в круге $|z| < 1$.

Пусть $U(z)$ — субгармоническая функция в круге $|z| < 1$. Положим

$$U^+(z) = \begin{cases} U(z), & \text{если } U(z) \geq 0, \\ 0, & \text{если } U(z) < 0, \end{cases}$$

и рассмотрим функцию

$$\Phi(r, U) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} U^+(re^{i\theta}) d\theta \quad (0 \leq r < 1)$$

(иногда мы будем писать сокращенно $\Phi(r)$). Пусть $\sigma(r)$ — такая положительная монотонная функция, что

$$\int_0^1 \Phi(r) \sigma(r) dr < M. \quad (1)$$

Положим

$$\chi(t) = \int_t^1 \sigma(t) dt, \quad \mu(t) = \int_t^1 \chi(\tau) d\tau.$$

Из интегрального представления Ф. Рисса⁽²⁾ следует, что всякой субгармонической в круге $|z| < 1$ функции отвечает определенное распределение * неотрицательных масс $m(z)$. Обозначим

$$n(t) = \iint_{|z| \leq t} dm(z).$$

С помощью теоремы Иенсена для субгармонических функций легко

* Чтобы получить это распределение, следует представить по Риссу функцию $U(z)$ в круге $|z| \leq r < 1$ и заметить, что полученное распределение не изменяется при $r \uparrow 1$.

показать, что

$$\int_0^1 \mu(t) dn(t) < \infty. \quad (2)$$

Это условие на массы является аналогом условия Бляшке для нулей ограниченных голоморфных функций в круге $|z| < 1$.

Теорема 1. Для произвольной субгармонической в единичном круге функции $U(z)$ с характеристикой $\varphi(r)$, удовлетворяющей условию (1), найдется такое множество C , что

$$U(z) > -\frac{N_0}{\mu(|z| + \theta(1 - |z|))} \quad (z \in C, 0 < \theta < 1). \quad (3)$$

Доказательство этой теоремы проводится с помощью метода Хеймана (1), предложенного им для получения такого рода оценок применительно к ограниченным субгармоническим функциям в полуплоскости.

Замечание. Выбрав $\sigma(t) = \varphi^{-1}(t)(1 - t)^{\varepsilon-1}$, мы получим $\mu(t) > C_\varepsilon \varphi^{-1}(t)(1 - t)^{1+\varepsilon}$ и будем иметь для $U(z)$ оценку прямо через ее характеристику $\varphi(r, U)$:

$$U(z) > -\frac{N_{\theta, \varepsilon} \varphi(|z| + \theta(1 - |z|))}{(1 - |z|)^{1+\varepsilon}} \quad (z \in C),$$

Рассмотрим некоторые важные частные случаи теоремы 1. Пусть функция $\varphi(r)$ имеет конечный порядок $\lambda \geq 0$, т. е.

$$\lim_{r \rightarrow 1} \frac{\log \varphi(r)}{\log \left(\frac{1}{1-r} \right)} = \lambda.$$

Тогда λ является предельным показателем интеграла

$$\int_0^1 \varphi(r) (1-r)^{\mu-1} dr, \quad (4)$$

т. е. точной нижней гранью тех μ , для которых интеграл (4) сходится. Будем различать класс сходимости и класс расходимости в зависимости от того, сходится или расходится интеграл при $\mu = \lambda$. Если характеристика $\varphi(r)$ принадлежит классу сходимости, то $\sigma(r) = (1-r)^{\lambda-1}$, и для $U(z)$ справедливо соотношение

$$[U(z) > -\frac{N}{(1-|z|)^{\lambda+1}}] (z \in C).$$

Если $\varphi(r)$ принадлежит классу расходимости, то можно положить $\sigma(r) = (1-r)^{\lambda+\varepsilon-1}$, и для $U(z)$ будет справедливо неравенство

$$U(z) > -\frac{N_\varepsilon}{(1-|z|)^{\lambda+\varepsilon+1}} \quad (z \in C).$$

Для субгармонических функций $U(z)$ с ограниченной характеристикой $\varphi(r, U)$ оказывается возможным положить $\mu(|z|) = 1 - |z|$ и получить более точный результат:

$$U(z) > -\frac{N}{1-|z|} \quad (z \in C).$$

Если $U(z) \leq 0$ ($|z| < 1$) и $\int_0^{2\pi} U(re^{i\theta}) d\theta \rightarrow 0$ ($r \rightarrow 1$), то при любом $\varepsilon > 0$

$$U(z) > -\frac{\varepsilon}{1-|z|} \quad (z \in C, 1 - |z| < \delta(\varepsilon)). \quad (5)$$

Оценка (3) точная в классе всевозможных субгармонических функций в круге $|z| < 1$. Так, для субгармонических функций, характеристика которых имеет порядок λ , имеем при любом $\varepsilon > 0$

$$U(z) > -\frac{N_\varepsilon}{(1-|z|)^{1+\lambda+\varepsilon}} \quad (z \in C). \quad (6)$$

Заменить в (6) λ меньшей величиной $\lambda_1 < \lambda$ нельзя, как показывает пример

$$U(z) = \operatorname{Re} \left(\frac{1+z}{1-z} \right)^{\lambda+1}.$$

Здесь $\varphi(r, U)$ имеет порядок λ и $U(z) > -N/(1-|z|)^{1+\lambda}$.

Рассмотрим разность $U(z) = U_1(z) - U_2(z)$ двух субгармонических функций в круге $|z| < 1$ и введем характеристическую функцию $T(r, U) = \varphi(r, U) + N(r, U_2)$, где $\varphi(r, U)$ определено ранее, а $N(r, U_2) =$

$= \int_0^r \frac{n(\tau, U_2)}{\tau} d\tau$. Пусть $\sigma(r)$ — снова такая монотонная функция, что

$$\int_0^1 T(r) \sigma(r) dr < M. \quad (7)$$

Положим, как и прежде,

$$\chi(t) = \int_t^1 \sigma(\tau) d\tau, \quad \mu(t) = \int_t^1 \chi(\tau) d\tau. \quad (8)$$

Тогда имеет место

Теорема 2. Если характеристика разности $U(z)$ двух субгармонических функций удовлетворяет условию (7), то

$$U(z) > -\frac{N_\theta}{\mu(|z| + \theta(1-|z|))} \quad (z \in C, 0 < \theta < 1). \quad (9)$$

Пусть $f(z)$ мероморфна в круге $|z| < 1$. Тогда $\ln|f(z)|$ можно представить в виде разности двух субгармонических функций, и введенная нами характеристика разности будет, очевидно, совпадать с неванлинновской характеристикой $T(r, f)$. Определив для $U(z) = \ln|f(z)|$ функцию $\mu(|z|)$, как указано выше, сможем написать неравенство (9) в виде

$$\ln|f(z)| > -\frac{N_\theta}{\mu(|z| + \theta(1-|z|))} \quad (z \in C, 0 < \theta < 1).$$

Под $\{z_k\}_1^\infty$ будем понимать последовательность точек с модулями $|z_k| = r_k$, удовлетворяющими условию $r_k \rightarrow 1$. Назовем такую последовательность S_μ -последовательностью, если точки нельзя заключить в какое-нибудь множество C такое, что $\sum_i \mu(R_i) < \infty$, где R_i — модули центров кружков C_i .

Теорема 3. Если характеристика $T(r, f)$ функции $f(z)$, мероморфной в круге $|z| < 1$, удовлетворяет условию (7) и точки $\{z_k\}$ образуют S_μ -последовательность с функцией $\mu(|z|)$, определенной равенствами (8),

то из соотношения $\lim_{k \rightarrow \infty} \mu(|z_k| + \theta(1-|z_k|)) \ln|f(z_k)| = -\infty$ при каком-нибудь θ ($0 < \theta < 1$) следует тождественное равенство нулю функции $f(z)$.

* Не нарушая общности, можно считать, что некоторая окрестность нуля свободна от масс.

Теорема 3 дает некоторый ответ на вопрос, насколько быстро может убывать мероморфная функция в круге $|z| < 1$ вдоль последовательности точек, приближающихся к границе круга.

Близкий вопрос рассмотрен в работах А. Л. Шагиняна^(3,4). Однако у него приближение к границе происходит не по последовательности точек, а по множеству положительной линейной меры, лежащему на жордановой кривой, идущей к границе круга $|z| < 1$ *.

Приведу несколько примеров достаточных условий того, чтобы последовательность $\{z_k\}_1^\infty$ была S_μ -последовательностью. Такими условиями являются условие

$$\sum_{k \in J} \mu(|z_k|) = \infty \quad (A)$$

в сочетании с каким-нибудь из указанных ниже условий несгущаемости последовательности**

$$d(z_n, z_m) \geq \delta, \quad |n - m| \quad (\delta > 0); \quad (B_1)$$

здесь $d(z_n, z_m)$ — неевклидово расстояние между точками z_n и z_m

$$\frac{|z_n - z_m|}{\sqrt{(1 - |z_n|)(1 - |z_m|)}} \geq \delta \sqrt{|n - m|} \quad (\delta > 0); \quad (B_2)$$

$$\left[\frac{1}{\mu(|z_{k+1}|)} - \frac{1}{\mu(|z_k|)} \right] \frac{\mu(|z_k|)}{(1 - |z_k|)(-\mu'(|z_k|))} \geq \delta > 0. \quad (B_3)$$

В (B₃) предполагается, что точки z_k перенумерованы в порядке возрастания модулей.

Отметим, что условия несгущаемости можно выбирать различным образом. Однако без какого-нибудь условия такого рода утверждение теоремы неверно. В самом деле, возьмем мероморфную функцию с корнями $\{a_k\}$, которые (см. (2)) должны удовлетворять условию $\sum \mu(|a_k|) < \infty$, а после-

довательность $\{z_k\}_1^\infty$ составим из корней a_k и достаточно большого числа точек из малых окрестностей корней так, чтобы $\sum_k \mu(|z_k|) = \infty$, а последовательность $|f(z_k)|$ убывала как угодно быстро.

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность проф. Б. Я. Левину за указание темы и помощь в работе.

Харьковский государственный
университет

Поступило
28 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. K. N a u t a n n, J. math. pures et appl., 35, 115 (1956). ² И. И. Привалов, Субгармонические функции, 1937, стр. 162. ³ А. Л. Шагинян, ДАН, 129, № 2, 284 (1959). ⁴ А. Л. Шагинян, Изв. АН Арм ССР, сер. физ.-матем. наук, 12, № 1 (1959). ⁵ И. В. Ушакова, ДАН, 130, № 1 (1960). ⁶ И. В. Ушакова, Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по теории функций, Ереван, 1960.

* В докладе на V Всесоюзной конференции по теории функций А. Л. Шагинян заметил, что оценка быстроты убывания функции $f(z)$ на дискретной последовательности точек z_k может быть получена сведением к случаю, исследованному в (3,4); однако для такого сведения требуется, чтобы точки z_k были расположены на кривой весьма плотно. Здесь мы не делаем такого предположения.

Замечу также, что С. Я. Хавинсон в своем докладе изложил общие соображения, дающие новый подход к вопросу о том, насколько быстро может убывать вдоль последовательности точек, приближающейся к границе, мероморфная функция ограниченного вида.

** Если положить $\mu(t) = 1 - t$, что соответствует, как было указано, мероморфным функциям ограниченного вида, то мы получим теорему единственности, включающую теорему единственности из (6,7).

В. Е. ШАМАНСКИЙ

О РЕШЕНИИ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ СО СЛОЖНЫМИ ГРАНИЧНЫМИ
УСЛОВИЯМИ С ПОМОЩЬЮ ПРОСТЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 29 XI 1960)

Будем рассматривать задачу интегрирования системы линейных дифференциальных уравнений n -го порядка

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(x) \quad (1)$$

со следующими граничными условиями:

$$Bx(0) + Cx(l) = d \quad (2)$$

(задача I). Здесь $A(t)$ — матрица коэффициентов системы, элементы которой интегрируемые функции; B, C — постоянные квадратные матрицы n -го порядка; d — заданный вектор, $x(t)$ — искомая вектор-функция. Решение задачи ищется на промежутке $[0, l]$.

Представляя $x(t)$ в виде суммы $x(t) = y(t) + z(t)$, где $y(t)$ — решение краевой задачи

$$\frac{dy}{dt} = A(t)y + f(t), \quad \tilde{B}y(0) + \tilde{C}y(l) = 0, \quad (3)$$

обычным способом приводим задачу I к задаче с однородной системой уравнений

$$\frac{dz}{dt} = A(t)z, \quad Bz(0) + Cz(l) = d - \tilde{B}y(0) - \tilde{C}y(l) = g \quad (4)$$

(задача I').

Рассмотрим также наряду с задачей (4) краевую задачу вида

$$\frac{dz}{dt} = A(t)z, \quad \tilde{B}z(0) + \tilde{C}z(l) = u \quad (5)$$

(задача II), где \tilde{B}, \tilde{C} — заданные постоянные квадратные матрицы.

Для каждого решения задачи I' можно найти такой вектор u , что задача II будет также разрешима и одно из ее решений будет совпадать с решением задачи I'. Дополнительно предположим, что задача II имеет единственное решение при любом u .

Пусть решение задачи II возможно получить более простым путем, чем решение задачи I'. Тогда можно построить итерационный процесс решения задачи I', на каждом шаге которого приходится решать только краевые задачи вида II. Для определенности дальше будем вести изложение для того случая, когда задача II — простейшая, т. е. когда в качестве

граничных условий заданы m первых компонент вектора $z(0)$ и $n - m$ первых компонент вектора $z(l)$. В этом случае матрицы \tilde{B} и \tilde{C} принимают вид:

$$\tilde{B} = \left(\begin{array}{cccccc} 1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \end{array} \right) \left. \vphantom{\begin{array}{c} \tilde{B} \\ \vdots \end{array}} \right\} \begin{array}{l} m \\ \text{строк} \end{array}, \quad \tilde{C} = \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \end{array} \right) \left. \vphantom{\begin{array}{c} \tilde{C} \\ \vdots \end{array}} \right\} \begin{array}{l} n - m \\ \text{строк} \end{array}$$

При $m = n$ краевая задача II переходит в задачу Коши.

Отметим, что совершенно аналогично рассматривается случай, когда заданы в произвольном порядке m компонент вектора $z(0)$ и $n - m$ компонент вектора $z(l)$.

Обозначим через $\Phi(t)$ фундаментальную матрицу решений системы (1), т. е. функциональную матрицу, удовлетворяющую следующим условиям:

$$\frac{d\Phi}{dt} = A(t)\Phi, \quad \Phi(0) = E,$$

где E — единичная матрица. Пусть $\Phi(l) = \Phi_l$. Тогда $z(t) = \Phi(t)z(0)$ и из (4) и (5) получаем линейное алгебраическое уравнение для вектора u :

$$(B + C\Phi_l)(\tilde{B} + \tilde{C}\Phi_l)^{-1}u = g. \quad (6)$$

Для решения уравнения (6) можно применять те итерационные процессы, которые не требуют расщепления матрицы Φ_l на части $(1, 2)$. В этом случае не нужно предварительно определять матрицу Φ_l . Применим здесь итерационный процесс, описанный в (3) .

Вычислительная схема процесса. Зададим произвольно вектор u_0 и найдем решение краевой задачи:

$$\frac{d\xi_0}{dt} = A(t)\xi_0, \quad \tilde{B}\xi_0(0) = \tilde{C}\xi_0(l) = u_0.$$

Подсчитываем невязку

$$r_0 = B\xi_0(0) + C\xi_0(l).$$

Обозначая звездочкой сверху транспонированные матрицы, введем вектор

$$p_0 = \{e_{n-m+1}^{(0)}, e_{n-m+2}^{(0)}, \dots, e_n^{(0)}, f_{m+1}^{(0)}, f_{m+2}^{(0)}, \dots, f_n^{(0)}\},$$

где $e_i^{(0)}$, $f_i^{(0)}$ — компоненты векторов C^*r_0 , B^*r_0 :

$$C^*r_0 = \{e_1^{(0)}, e_2^{(0)}, \dots, e_n^{(0)}\}, \quad B^*r_0 = \{f_1^{(0)}, f_2^{(0)}, \dots, f_n^{(0)}\}.$$

Введем также матрицы

$$B' = \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \end{array} \right) \left. \vphantom{\begin{array}{c} B' \\ \vdots \end{array}} \right\} \begin{array}{l} n - m' \\ \text{строк} \end{array},$$

$$C' = \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \end{array} \right) \left. \vphantom{\begin{array}{c} C' \\ \vdots \end{array}} \right\} \begin{array}{l} m \\ \text{строк} \end{array}$$

Теперь находим решение краевой задачи:

$$\frac{d\eta_0}{dt} = -A^*(t) \eta_0, \quad B'\eta_0(0) + C'\eta_0(l) = p_0.$$

Это краевая задача типа задачи II, т. е. граничное условие ее также состоит в том, что часть компонент искомой вектор-функции $\eta_0(t)$ задана на одном конце промежутка интегрирования, а остальная часть — на другом. Вычисления далее ведем по формулам:

$$\tilde{C}^* \zeta_0 = C^* r_0 + \eta_0(l), \quad \tilde{B}^* \zeta_0 = B^* r_0 - \eta_0(0),$$

которые позволяют определить все компоненты вектора ζ_0 . До начала основного цикла процесса определяем еще $d_0 = (r_0, r_0)$, где круглыми скобками обозначено скалярное произведение векторов, и полагаем $b_{-1} = z_{-1} = 0$.

Основной цикл процесса для любого $k = 0, 1, 2, \dots$ строится следующим образом. Подсчитываем

$$c_k = \frac{d_k}{(\xi_k, \xi_k)}, \quad u_{k+1} = u_k - c_k \xi_k$$

и решаем краевую задачу

$$\frac{d\xi_k}{dt} = A(t) \xi_k, \quad \tilde{B} \xi_k(0) + \tilde{C} \xi_k(l) = \zeta_k.$$

Отсюда $\chi_k = B \xi_k(0) + C \xi_k(l)$.

Находим решение краевой задачи для сопряженной системы

$$\frac{d\eta_k}{dt} = -A^*(t) \eta_k, \quad B' \eta_k(0) + C' \eta_k(l) = p_k,$$

где p_k — вектор, который строится аналогично вектору p_0 :

$$p_k = \{e_{n-m+1}^{(k)}, e_{n-m+2}^{(k)}, \dots, e_n^{(k)}, f_{m+1}^{(k)}, f_{m+2}^{(k)}, \dots, f_n^{(k)}\},$$

$$C^* \chi_k = \{e_1^{(k)}, e_2^{(k)}, \dots, e_n^{(k)}\}, \quad B^* \chi_k = \{f_1^{(k)}, f_2^{(k)}, \dots, f_n^{(k)}\}.$$

Производим далее следующие вычисления:

$$\tilde{C}^* \omega_k = C^* \chi_k + \eta_k(l), \quad \tilde{B}^* \omega_k = B^* \chi_k - \eta_k(0),$$

$$a_k = \frac{(\omega_k, \xi_k)}{(\xi_k, \xi_k)}, \quad b_{k-1} = \frac{(\xi_k, \xi_k)}{(\xi_{k-1}, \xi_{k-1})},$$

$$\zeta_{k+1} = \omega_k - a_k \xi_k - b_{k-1} \zeta_{k-1}.$$

Для подсчета коэффициента d_k используем соотношения

$$d_1 = (\zeta_0, \zeta_0) - a_0 d_0, \quad d_{k+1} = -a_k d_k - b_{k-1} d_{k-1} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Процесс продолжается до тех пор, пока $\|u_{k+1} - u_k\| = \sqrt{(u_{k+1} - u_k, u_{k+1} - u_k)}$ не станет достаточно малой. Тогда решение исходной задачи I получается как решение задачи типа II:

$$\frac{dx}{dt} = A(t) x + f(t), \quad \tilde{B} x(0) + \tilde{C} x(l) = u, \quad (7)$$

где $u = \lim u_k$.

Вопросы сходимости. Описанный процесс, если не учитывать вычисленной погрешности, должен привести к точному решению за

конечное число шагов, не превосходящее n . Среди процессов довольно общего вида

$$u_k = P_k(S) u_0 + R_k(S) g,$$

где $P_k(S)$, $R_k(S)$ — полиномы от матрицы

$$S = [(B + C\Phi_l)(B + \tilde{C}\Phi_l)^{-1}]^* [(B + C\Phi_l)(\tilde{B} + \tilde{C}\Phi_l)^{-1}],$$

рассмотренный процесс дает при каждом k наименьшее значение величине $\|u_k - u\|^{(3)}$, т. е. с точки зрения гильбертовой нормы является процессом с наилучшей сходимостью.

При построении вычислительной схемы итерационного процесса была использована следующая лемма.

Л е м м а. Если τ_1, τ_2 — две произвольные точки отрезка $[0, l]$, а $\Phi(t)$ — такая фундаментальная матрица системы $dx/dt = A(t)x$, что $\Phi(\tau_1) = E$, то фундаментальная матрица $\Psi(t)$ ($\Psi(\tau_2) = E$) системы $dx/dt = -A^*(t)x$ удовлетворяет условию $\Psi(\tau_1) = \Phi^*(\tau_2)$.

Для формулировки теоремы о сходимости процесса введем однородную сопряженную краевую задачу

$$\frac{dx}{dt} = -A^*(t)x, \quad x(0) = -B^*v, \quad x(l) = C^*v. \quad (8)$$

Обозначим через D подпространство векторов v , удовлетворяющих условиям (8), а через \tilde{g} — проекцию вектора g на подпространство, ортогональное D .

Т е о р е м а 1. Последовательность векторов u_k , вычисляемых с помощью описанного итерационного процесса, сходится при произвольном выборе начального вектора u_0 , причем:

а) если краевая задача I разрешима (может и неединственным образом), то сходимость будет к такому вектору u , при котором решение краевой задачи (7) будет совпадать с одним из решений задачи I;

б) если краевая задача I неразрешима, то сходимость будет к вектору u , при котором решение краевой задачи (7) даст решение задачи типа I, но с таким вектором d , для которого $d = By(0) - Cy(l) = \tilde{g}$.

Отметим, что в особых случаях, когда краевая задача I имеет неединственное решение или неразрешима, итерационный процесс накапливает вычислительные погрешности и при больших n не всегда приводит к нужному результату.

Вычислительный центр
Академии наук УССР

Поступило
28 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, 2, М., 1959.
- ² В. Н. Фаддева, Вычислительные методы линейной алгебры, М., 1950.
- ³ В. Е. Шаманский. Укр. матем. журн., № 2 (1961).

Е. У. ЯСИНСКАЯ

ПОЛУЭВКЛИДОВЫ И ПОЛУНЕЭВКЛИДОВЫ ПРОСТРАНСТВА

(Представлено академиком И. Г. Петровским 3 XII 1960)

Полуэвклидовы и полунеэвклидовы пространства впервые рассматривались Соммервилем⁽¹⁾ и под названием «полуэвклидовых» и «полунеэвклидовых» — Б. А. Розенфельдом⁽²⁾, стр. 49 и 152). До сих пор изучались только частные случаи полуэвклидовых и полунеэвклидовых пространств⁽³⁻¹⁵⁾; настоящая работа посвящена общей теории этих пространств.

1. Полуэвклидовы пространства. Определим полуэвклидово пространство ${}^{l_1 \dots l_r}R_n^{m_1 \dots m_{r-1}}$ как пространство A_n , в котором задано r скалярных произведений

$$(xy)_a = \sum \varepsilon_{i_a} x^{i_a} y^{i_a}, \quad (1)$$

где $0 = m_0 < m_1 < m_2 < \dots < m_r = n$, $a = 1, 2, \dots, r$, $i_a = m_{a-1} + 1, \dots, m_a$, $\varepsilon_{i_a} = \pm 1$, причем -1 среди чисел ε_{i_a} встречается l_a раз. Произведение $(xy)_a$ определено для тех векторов, для которых все координаты x^i при $i \leq m_{a-1}$ равны нулю. Для таких векторов определен также модуль $|x|_a = \sqrt{(xx)_a}$, который является неотрицательным числом при $(xx)_a \geq 0$ и числом из верхней полуплоскости комплексного переменного при $(xx)_a < 0$. Когда точки $A(x)$ и $B(y)$ таковы, что для вектора $y - x$ определен модуль $|y - x|_a$, считаем этот модуль расстоянием d_a между A и B и называем прямую AB прямой a -го порядка. Когда для векторов x и y определено скалярное произведение $(xy)_a$ и отличные от нуля модули $|x|_a$ и $|y|_a$, определим угол между ними как вещественное или комплексное число, определяемое соотношением

$$\cos \varphi_a = (xy)_a / |x|_a |y|_a. \quad (2)$$

Будем называть гиперсферой пространства ${}^{l_1 \dots l_r}R_n^{m_1 \dots m_{r-1}}$ с центром в точке $A(a)$ и радиусом R геометрическое место точек, первое расстояние которых от точки A равно R . Гиперсфера с центром в точке 0 и радиусом 1 имеет уравнение $(xx)_1 = 1$. Эта гиперсфера является цилиндром с $(n - m_1)$ -мерными плоскими образующими, представляющими собой пространство ${}^{l_2 \dots l_r}R_{n-m_1}^{m_2-m_1 \dots m_{r-1}-m_1}$. Точки $A(x)$ и $B(y)$, принадлежащие к разным плоским образующим, вместе с точкой 0 определяют эвклидову плоскость, высекающую из гиперсферы окружность. Поэтому за расстояние между ними, измеренное по гиперсфере, естественно принять угол φ_1 между векторами x и y ; (2) можно переписать в виде $\cos \varphi_1 = (xy)_1$.

Если дополнить пространство A_n до проективного пространства P_n , все плоские образующие гиперсферы дополняются общей $(n - m_1 - 1)$ -

мерной бесконечно удаленной плоскостью и гиперсфера превратится в конус с $(n - m_1 - 1)$ -мерной вершинной плоскостью.

2. Полунеевклидовы пространства. Определим полунеевклидово пространство ${}^{l_0, l_1, \dots, l_r} S_n^{m_0, m_1, \dots, m_{r-1}}$ как гиперсферу в пространстве ${}^{l_0, \dots, l_r} R_{n+1}^{m_0, \dots, m_{r-1}}$ с отождествленными диаметрально противоположными точками; геометрия пространства ${}^{l_0, \dots, l_r} R_{n+1}^{m_0, \dots, m_{r-1}}$ определяется скалярными произведениями (1), где $0 \leq m_0 < m_1 < \dots < m_r = n$. В этих обозначениях уравнение гиперсферы принимает вид $(xx)_0 = 1$. Если мы дополним гиперсферу бесконечно удаленными точками ее плоских образующих, пространство ${}^{l_0, \dots, l_r} S_n^{m_0, \dots, m_{r-1}}$ можно будет рассматривать как метризованное проективное пространство P_n . Бесконечно удаленные точки гиперсферы составляют в пространстве P_n гиперконус второго порядка $(xx)_0 = 0$, называемый абсолютным гиперконусом полунеевклидова пространства; бесконечно удаленные точки плоских образующих гиперсферы составляют вершинную плоскость этого гиперконуса. В этой плоскости определен конус второго порядка $(xx)_1 = 0$, в его вершинной плоскости — конус второго порядка $(xx)_2 = 0$ и т. д., а в вершинной плоскости конуса второго порядка $(xx)_{r-1} = 0$ определена невырожденная квадрика $(xx)_r = 0$; в случае, когда конус $(xx)_{r-1} = 0$ имеет точечную вершину, квадрика $(xx)_r = 0$ является парой совпавших точек, совпадающих с этой вершиной. Конус $(xx)_a = 0$ будем называть a -м абсолютным конусом пространства, а вершинную плоскость a -го абсолютного конуса — a -й абсолютной плоскостью пространства; совокупность всех абсолютных конусов и абсолютных плоскостей пространства будем называть абсолютным пространством.

Если точки $A(x)$ и $B(y)$ лежат на $(a - 1)$ -й абсолютной плоскости, но не лежат на a -й, их проективные координаты можно нормировать условием

$$(xx)_a = 1. \quad (3)$$

Если эти точки не лежат на одной плоской образующей гиперсферы (3) в $(a - 1)$ -й абсолютной плоскости, за расстояние δ_a между ними будем считать расстояние между соответствующими точками этой гиперсферы, измеренное по этой гиперсфере, которое определяется соотношением $\cos \delta_a = (xy)_a$. В этом случае прямая AB является неевклидовой прямой; будем называть расстояние δ_a неевклидовым расстоянием a -го порядка, прямую AB — неевклидовой прямой a -го порядка. Если же эти точки лежат на одной плоской образующей гиперсферы (3), но не являются ее бесконечно удаленными точками, то $\delta_a = 0$, и между этими точками определяется расстояние $d_{a+1} = |y - x|_{a+1}$; прямая AB является евклидовой прямой; будем называть расстояние d_a евклидовым расстоянием a -го порядка, а прямую AB — евклидовой прямой a -го порядка.

Полуевклидово пространство ${}^{l_1, \dots, l_r} R_n^{m_1, \dots, m_{r-1}}$ можно рассматривать как полунеевклидово пространство ${}^{0l_1, \dots, l_r} S_n^{0m_1, \dots, m_{r-1}}$ без его абсолютной гиперплоскости, с которой совпадает абсолютный гиперконус этого пространства.

3. Углы между гиперплоскостями. Всяким двум гиперплоскостям пространства ${}^{l_0, \dots, l_r} S_n^{m_0, \dots, m_{r-1}}$ соответствует число, равное расстоянию между точками двойственного ему пространства ${}^{l_r, l_{r-1}, \dots, l_0} S_n^{n-m_{r-1}-1, \dots, n-m_0-1}$, проективные координаты которых численно равны тангенциальным координатам этих гиперплоскостей; будем называть эти числа углами между гиперплоскостями. Так как полуевклидовым пространствам, дополненным бесконечно удаленной гиперплоскостью, двойст-

венны полунеевклидовы пространства, это определение углов между гиперплоскостями относится и к полунеевклидовым пространствам.

Если гиперплоскости α (p) и β (q) проходят через $(a + 1)$ -ю абсолютную плоскость, но не проходят через a -ю абсолютную плоскость, их тангенциальные координаты можно нормировать условием $(pp)_a = 1$. В этом случае между гиперплоскостями определяется угол φ_a при помощи соотношения $\cos \varphi_a = (pq)_a$, или, если $\varphi_a = 0$, между ними определяется угол $f_a = |q - p|_{a-1}$. Будем называть углы φ_a и f_a соответственно неевклидовым и евклидовым углами a -го порядка, а пучки гиперплоскостей, содержащих гиперплоскости α и β , соответственно неевклидовым и евклидовым пучками a -го порядка. В частности, в случае евклидова пространства lR_n , дополненного бесконечно удаленной гиперплоскостью, φ_1 и f_1 — угол между пересекающимися гиперплоскостями и расстояние между параллельными гиперплоскостями, а неевклидовы и евклидовы пучки 1-го порядка — пучок пересекающихся гиперплоскостей и пучок параллельных гиперплоскостей.

4. Движение. Будем называть движением полунеевклидова пространства ${}^{l_1 \dots l_r}R_n^{m_1 \dots m_{r-1}}$ аффинное преобразование пространства A_n , сохраняющее все расстояния d_a . Так как модуль $|x|_a$ определен только для тех векторов x , у которых $x^i = 0$ при $i \leq m_{a-1}$, движение, сохраняющее модуль $|x_a|$, переводит вектор, у которого $x^i = 0$ при $i < m_{a-1}$, в вектор, обладающий таким же свойством.

Требую, чтобы аффинное преобразование $'x^i = \sum A_j^i x^j$ переводило векторы, у которых $x^i = 0$ при $i \leq m_{a-1}$, в векторы, обладающие тем же свойством, и сохраняло расстояния d_a , мы получим, что по главной диагонали матрицы (A_j^i) стоят ортогональные матрицы $(m_a - m_{a-1})$ -го порядка индекса l_a ((2), стр. 56); все элементы выше и правее этих матриц равны нулю, а на элементы ниже и левее этих матриц не наложено никаких условий. Будем называть матрицу преобразования $'x^i = \sum A_j^i x^j$ полунеевклидовой ортогональной матрицей индексов l_1, l_2, \dots, l_r . Будем называть движением полунеевклидова пространства ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ преобразование этого пространства, определяемое движением пространства ${}^{l_1 \dots l_r}R_{n+1}^{m_0 \dots m_{r-1}}$, переводящим в себя гиперсферу, на которой реализуется геометрия пространства ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 m_1 \dots m_{r-1}}$. Поэтому движение пространства ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ выражается формулой

$$\begin{aligned} 'x^{i_0} &= \sum_{j_0} U_{j_0}^{i_0} x^{j_0}, \quad 'x^{i_1} = \sum_{j_0} T_{j_0}^{i_1} x^{j_0} + \sum_{j_1} U_{j_1}^{i_1} x^{j_1}, \dots \\ 'x^{i_r} &= \sum_{j_0} T_{j_0}^{i_r} x^{j_0} + \sum_{j_1} T_{j_1}^{i_r} x^{j_1} + \dots + \sum_{j_{r-1}} T_{j_{r-1}}^{i_r} x^{j_{r-1}} + \sum_{j_r} U_{j_r}^{i_r} x^{j_r}. \end{aligned} \quad (4)$$

Так как полунеевклидовые матрицы зависят от того же числа параметров, то и ортогональные матрицы того же порядка, матрицы движения (4) пространства ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ зависят от того же числа параметров $n(n+1)/2$, что и движения пространств lR_n и lS_n .

При движении все расстояния δ_a и d_a между точками и углы φ_a и f_a между гиперплоскостями не изменяются.

Всякое взаимно-однозначное преобразование пространств ${}^{l_1 \dots l_r}R_n^{m_1 \dots m_{r-1}}$ ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$, сохраняющее расстояния между точками этих пространств, является движением, что доказывается совершенно так же, как аналогичные теоремы в пространствах lR_n и lS_n .

5. Конформные преобразования. Рассмотрим полунеевклидово пространство ${}^{l_0 \dots l_r}S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ при $m_0 > 0$. Будем называть при $n = 2$ циклом, при $n > 2$ — гиперциклом такого про-

странства геометрическое место точек, которое при его изображении в виде гиперсферы полуэвклидова пространства изображается сечением гиперплоскостью. Гиперплоскость общего вида в пространстве A_{n+1} определяется уравнением $\sum_i p_i x^i = p$, поэтому координаты общих точек этой гиперплоскости и гиперсферы $(xx)_0 = 1$ удовлетворяют уравнению

$$p^2 \left(\sum \varepsilon_i x_0^2 \right) = \left(\sum p_i x_0^i \right)^2. \quad (5)$$

Уравнение (5) и является уравнением гиперцикла пространства ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$. Оно показывает, что гиперцикл является частным случаем квадрики пространства P_n . Гиперсфера пространства ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$, т. е. геометрическое место точек, нулевое расстояние которых от $A(a)$ равно R , имеет уравнение $\cos^2 R \left(\sum \varepsilon_i x_0^2 \right) = \left(\sum \varepsilon_i p_i x_0^i \right)^2$, т. е. является частным случаем гиперцикла.

В каждой точке $M_0(x_0)$ гиперцикла (5) можно определить касательную гиперплоскость $p^2 \left(\sum \varepsilon_i x_0^2 \right) = \sum_i p_i x_0^i \sum_i p_i x^i$. Дополним

пространство A_{n+1} до проективного пространства P_{n+1} добавлением гиперплоскости $x^{-1} = 0$. Введем в это пространство P_{n+1} метрику пространства ${}^{l_0+1, l_1 \dots l_r} S_{n+1}^{m_0+1, m_1 \dots m_{r-1}+1}$, считая за нулевую абсолютную квадратичную гиперсферу пространства ${}^n R_{n+1}$, изображающую пространство ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$, а за остальные абсолютные квадратики принимаем остальные абсолютные квадратики пространства ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$. Тогда углы α -го порядка между гиперплоскостями в пространстве ${}^{l_0+1, l_1 \dots l_r} S_{n+1}^{m_0+1, m_1 \dots m_{r-1}+1}$ и касательными гиперплоскостями к гиперциклам в их точке пересечения в пространстве ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ равны. Так как углы между касательными гиперплоскостями во всех случаях не зависят от точки пересечения, будем называть эти углы углами между гиперциклами. Поэтому многообразие гиперплоскостей пространства ${}^{l_0+1, l_1 \dots l_r} S_{n+1}^{m_0+1, m_1 \dots m_{r-1}+1}$ при $m_0 > 0$, если считать за расстояние между гиперплоскостями угол между ними, изометрично многообразию гиперциклов пространства ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$ при $m_0 > 0$, если считать за расстояния между гиперциклами также угол между ними. С другой стороны, многообразие плоскостей пространства ${}^{l_0+1, l_1 \dots l_r} S_{n+1}^{m_0+1, m_1 \dots m_{r-1}+1}$ изометрично двойственному ему пространству ${}^{l_r \dots l_0+1} S_{n+1}^{m_r-m_1-1, \dots, m_0-1}$. Движения пространства ${}^{l_r \dots l_0+1} S_{n+1}^{m_r-m_1-1, \dots, m_0-1}$ изображают преобразования пространства ${}^{l_0 \dots l_r} S_n^{m_0 \dots m_{r-1}}$, переводящие гиперциклы в гиперциклы с сохранением углов между ними. По аналогии с эвклидовыми и неэвклидовыми пространствами их можно называть конформными преобразованиями.

Черновицкий государственный
университет

Поступило
24 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. M. Y. Sommerville, Proc. Edinburgh Math. Soc., 28, 25 (1910).
- ² Б. А. Розенфельд, Неевклидовы геометрии, М., 1955. ³ W. Blaschke, Zs. Math. Phys., 60, 61 (1911).
- ⁴ А. П. Котельников, Сборн. In memoriam N. I. Lobatshevskii, в. 2, Казань, 1927, стр. 37.
- ⁵ K. Strubecker, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 150 (1941); Math. Zs., 47 (1942); Math. Zs., 48 (1942).
- ⁶ Р. Г. Бухараев, Уч. зап. Казанск. унив., 114, в. 2, 39 (1954).
- ⁷ W. Blaschke, H. R. Müller, Ebene Kinematik, München, 1956.
- ⁸ И. И. Железина, ДАН, 106, № 6, 959 (1956).
- ⁹ А. Э.-А. Хатипов, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. 10, 285 (1956).
- ¹⁰ И. В. Парнасский, Уч. зап. Орловск. пед. инст., 2, в. 2, 3 (1956).
- ¹¹ G. W. M. Kallenbergh, Proc. Kon. ned. akad. wet., A 60, № 2, 147 (1957).
- ¹² Н. М. Макарова, Уч. зап. Орехово-Зуевск. пед. инст., 1, в. 1, 83 (1955); 7, в. 2, стр. 5 и 29 (1957).
- ¹³ Т. Г. Чахленкова, Изв. Высш. учебн. завед., Матем., № 1 (2), 174 (1958).
- ¹⁴ S. Di Noï, Period. matem., 37, № 1, 18 (1959).
- ¹⁵ Б. А. Розенфельд, Тр. Моск. матем. общ., 8, 49 (1959).

Б. С. КОГАРКО

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ КАВИТИРУЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 28 XI 1960)

Следует отметить, что пока еще нет достаточно удовлетворительной математической модели, описывающей течение жидкости при наличии внутри нее кавитационных пузырьков. Работа Аккерета ⁽¹⁾, который предполагал, что имеющиеся в жидкости пузырьки сжимаются адиабатически и давление в воде совпадает с давлением внутри пузырьков, — одна из первых по созданию такой модели *. Некоторое видоизменение этих идей получено в работе ⁽²⁾, где была построена диффузионная модель кавитирующей жидкости. Однако в указанных теориях не принималась во внимание динамика отдельных пузырьков.

В настоящей заметке предлагается модель среды, которую в некотором приближении можно считать за кавитирующую жидкость и в которой расширение и сжатие пузырьков подчиняется обычным уравнениям гидродинамики. Начало кавитации существенным образом зависит от наличия в жидкости инородных частиц — «ядер кавитации» (размерами 10^{-3} — 10^{-5} см), вокруг которых образуются и растут кавитационные пузырьки ⁽³⁻⁶⁾.

Для предлагаемой модели среды предполагается:

1) «Ядра кавитации», представляющие собой сферы одинакового радиуса R_0 , распределены равномерно во всем объеме несжимаемой жидкости плотности ρ_0 , так что на единицу массы жидкости приходится n таких частиц.

2) Кавитационные пузырьки возникают в жидкости как только давление становится меньше некоторой величины $p_{кр}$.

3) Давление внутри кавитационных пузырьков при их расширении и сжатии остается постоянным и равным $p_{кр}$.

4) Радиальное движение всех пузырьков происходит по тому же закону, что и движение отдельной сферической полости с постоянным внутри давлением в бесконечном объеме несжимаемой жидкости. Тогда для каждого пузырька верно уравнение

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{p_{кр} - p}{\rho_0}, \quad (1)$$

где R — радиус пузырька в момент времени t ; p — давление в жидкости, под d/dt понимается субстанциональная производная.

5) Смесь жидкости и пара принимается за однородную среду с плотностью, равной средней плотности смеси. Пренебрегая объемом испарившейся жидкости по сравнению с объемом образовавшегося пара, среднюю

* Аккерет исходил из предположения, что смесь жидкости и пузырьков можно рассматривать как некоторую гипотетическую однородную сжимаемую среду.

плотность можно вычислить по формуле

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + b(R^3 - R_0^3)}, \quad b = \frac{4}{3} \pi n \rho_0. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) устанавливают зависимость между давлением и плотностью

$$\rho = f\left(\rho, \frac{d\rho}{dt}, \frac{d^2\rho}{dt^2}\right). \quad (3)$$

Уравнение неразрывности, уравнение сохранения импульса и уравнение (3) образуют замкнутую систему уравнений. Для данной среды можно следующим образом определить свободную энергию и энтропию:

$$F\left(R, \frac{dR}{dt}, T\right) = \frac{3b}{2} R^3 \left(\frac{dR}{dt}\right)^3 - \frac{b}{\rho_0} \rho_{кр} R^3 + \Phi(T), \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (4)$$

При непрерывном движении никаких потерь энергии не происходит, так как

$$dQ' = -dF - SdT + \frac{p}{\rho^2} d\rho = 0, \quad (5)$$

где dQ' — «некомпенсированное» тепло.

Можно легко построить обобщение предлагаемой модели с учетом сил поверхностного натяжения, вязкости и переменности давления внутри пузырьков.

Таким образом, движение жидкости описывается уравнениями движения несжимаемой жидкости до тех пор, пока где-либо давление не становится меньше величины $\rho_{кр}$. С этого момента движение жидкости, которая уже не будет несжимаемой, подчиняется указанной системе уравнений. Данная система будет справедлива, пока величина R не станет снова равной R_0 . Если в этот момент радиальная скорость пузырьков отлична от нуля, то за счет неупругого удара происходит потеря энергии.

Рассмотрим теперь установившееся одномерное течение жидкости через трубку с местным сужением. Если в некотором сечении S_0 , расположенном по потоку выше минимального сечения S_{\min} , давление падает до величины $\rho_{кр}$, то ниже этого сечения начинается область кавитации. Уравнения движения в данной области принимают вид

$$\begin{aligned} \rho U \frac{dU}{dx} &= -\frac{dp}{dx}, \\ \rho u S &= Q = \rho_0 u_0 S_0, \\ \rho &= \frac{\rho_0}{1 + b(R^3 - R_0^3)}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$u^2 \left[R \frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dx} \right)^2 \right] + u R \frac{du}{dx} \frac{dR}{dx} = \frac{\rho_{кр} - \rho}{\rho_0},$$

где u — скорость потока, Q — расход. В качестве начальных условий в сечении S_0 имеем

$$R = R_0, \quad \rho = \rho_0, \quad u = u_0, \quad p = \rho_{кр}. \quad (7)$$

Система уравнений (6) с начальными условиями (7) была проинтегрирована численно для случая, когда форма трубки задается уравнением

$$S(x) = k_0 x^2 + k_1. \quad (8)$$

В зависимости от величины параметров k_0 , k_1 и начальных данных возможны два вида истечения:

1) Пузырьки растут, начиная с радиуса R_0 , достигают некоторой максимальной величины, и затем начинается сжатие пузырьков. Считаем, что

кавитация прекращается, когда величина радиуса R достигает значения R_0 , и далее течет опять несжимаемая жидкость.

2) Пузырьки обнаруживают тенденцию к непрерывному росту. Очевидно, этот случай соответствует сверхзвуковому течению сжимаемой жидкости через сопло, и поэтому для произвольного заданного значения давления на выходе трубки p_2 невозможно построить непрерывное решение. Возникает необходимость введения скачка уплотнения, совпадающего с границей области кавитации. На скачке требуем выполнения условий сохранения массы и импульса и считаем, что плотность жидкости после скачка совпадает с первоначальной плотностью ρ_0 . Координата скачка x_c связана с давлением в конечном сечении p_2 соотношением

$$p_{кр} - p_2 + \frac{\rho_0 u_0^2}{2} \left[1 - \left(\frac{S_0}{S_2} \right)^2 \right] = b \rho_0 u_0^2 S_0^2 \int_{x_0}^{x_c} \frac{R^3 - R_0^3}{S^3} \frac{dS}{dx} dx. \quad (9)$$

Эта зависимость получается при интегрировании первого уравнения системы (6) с учетом условий на скачке. Выражение, стоящее в правой части формулы (9), определяет потери энергии, возникающие при кавитации.

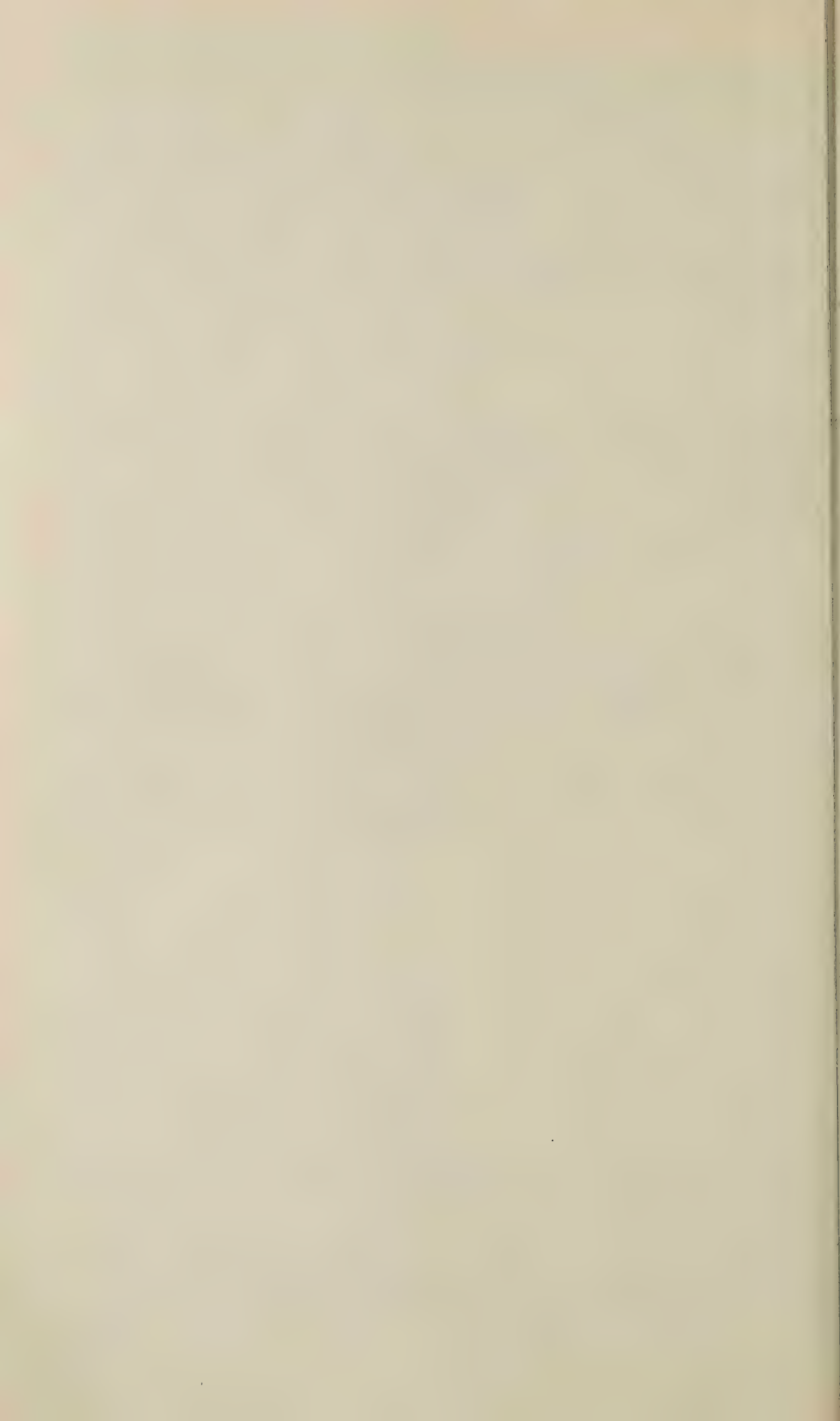
Автор выражает искреннюю признательность Л. И. Седову за постановку задачи и ряд ценных замечаний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Ackeret, Forsch. auf d. Gebiete des Ingenieurwesens, Ausgabe A, 1, 63 (1930).
² Л. А. Эпштейн, Тр. ЦАГИ, № 584 (1946). ³ R. T. Knapp, Pap. Am. Soc. Mech. Eng., № A-80 (1957). ⁴ M. Strasberg, Cavitation in Hydrodynamics, London, 1956, 6—1—6—13. ⁵ M. Strasberg, J. Acoust. Soc. Am., 31, № 2, 162 (1959). ⁶ K. S. Iyengar, E. G. Richardson, Brit. J. Appl. Phys., 9, № 4, 154 (1958).



Э. И. АДІРОВИЧ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОЗАРЯДА И ПОЛЯ В ФОТОЭЛЕКТРЕТАХ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 9 XII 1960)

1. Рассмотрим диэлектрик, для которого зонная диаграмма и схема электронных переходов изображены на рис. 1. Такая модель соответствует современным представлениям о кристаллах, образующих фотоэлектреты (1, 2).

Стационарное состояние фотоэлектрета в поляризующем поле E_1 описывается в безразмерной записи * следующей системой уравнений и граничных условий.

$$dn/dx + nE = 0; \quad N = M_2 n / (b + n); \quad (1)$$

$$dE/dx - q = 0; \quad P = aM_1 / (a + n);$$

$$q = P - N - n;$$

$$E_0 = E_1 / \kappa; \quad E_l = E_1 / \kappa. \quad (2)$$

Решение системы (1) имеет следующий вид (3):

$$n = n_0 e^\psi;$$

$$E = \left[E_0^2 + 2M_1 \ln \frac{n_0 + a e^{-\psi}}{n_0 + a} + 2M_2 \ln \frac{b + n_0 e^\psi}{b + n_0} - 2n_0 (1 - e^\psi) \right]^{1/2}; \quad (3)$$

$$x = \int_{\psi}^0 \left[E_0^2 + 2M_1 \ln \frac{n_0 + a e^{-\psi}}{n_0 + a} + 2M_2 \ln \frac{b + n_0 e^\psi}{b + n_0} - 2n_0 (1 - e^\psi) \right]^{-1/2} d\psi.$$

Разность потенциалов, устанавливающаяся на фотоэлектрете в поляризующем поле E_1 , находится из последнего уравнения (3) как $V = -\psi(l)$. Трианодная концентрация электронов проводимости n_0 определяется уравнением

$$\left[\frac{\left(1 + \frac{a}{n_0} e^V\right)}{\left(1 + \frac{a}{n_0}\right)} \right]^{M_1/M_2} \frac{\left(1 + \frac{b}{n_0} e^V\right)}{\left(1 + \frac{b}{n_0}\right)} = e^{V + \frac{n_0}{M_2} (1 - e^{-V})}, \quad (4)$$

следующим из (2) и выражающим условие отсутствия гомозаряда $\int_0^l q(x) dx = 0$.

2. Основываясь на экспериментальных данных и оценках, можно считать, что в большинстве случаев имеет место слабое возбуждение доноров

* Единицами измерения служат: v ; $\bar{x} = [\kappa kT / 4\pi q^2 v]^{1/2}$, $\bar{\psi} = kT / q$; $\bar{E} = kT / q\bar{x}$; $\bar{P} = qv$. Единица концентрации v может быть выбрана произвольно. Параметры $\bar{a} = k_1^* / \alpha^* v$; $\bar{b} = k_2^* / \beta^* v$. Размерные величины отмечаются звездочкой.

($P \ll M_1$; $k_1^* M_1^* = d_1$) ⁽²⁾ и слабое заполнение акцепторов ($N \ll M_2$) ⁽⁴⁾ в фотоэлектретах. При этом $a/n \ll 1$, $b/n \gg 1$, и решение имеет вид

$$n = n_1 e^{\frac{V}{2} + \psi}; \quad N = \frac{M_2 n_1}{b} e^{\frac{V}{2} + \psi}; \quad P = \frac{a M_1}{n_1} e^{-\frac{V}{2} - \psi};$$

$$\rho = -\frac{2}{L^2} \operatorname{sh}\left(\frac{V}{2} + \psi\right); \quad E = \left\{ E_0^2 + \frac{4}{L^2} \left[\operatorname{ch}\left(\frac{V}{2} + \psi\right) - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right] \right\}^{1/2}; \quad (5)$$

$$x = \int_0^{\psi} \left\{ E_0^2 + \frac{4}{L^2} \left[\operatorname{ch}\left(\frac{V}{2} + \psi\right) - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right] \right\}^{-1/2} d\psi.$$

Параметры

$n_1 = [a M_1 b / (M_2 + b)]^{1/2}$; $L = [b / a M_1 (M_2 + b)]^{1/4} = (n_1 + N_1)^{-1/2}$ (6) характеризуют свойства кристалла при его освещении в отсутствие поляризующего поля (т. е. в доэлектретном состоянии). Они равны соответственно концентрации свободных электронов и длине Дебая, обусловленной свободными и связанными электронами ($N_1 = \frac{M_2}{b} n_1$).

С помощью подстановки $e^{-\psi/2} = y$ задача сводится к эллиптическим интегралам, что позволяет представить распределение потенциала в фотоэлектрете с помощью функции Вейерштрасса $\wp(x/2)$ ⁽⁵⁾:

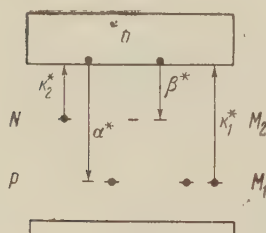
$$e^{-\psi/2} = 1 + \frac{V \overline{f(1)} \wp'(x/2) + 1/2 f'(1) \{ \wp'(x/2) - 1/24 f''(1) \} + 1/24 f(1) f'''(1)}{2 \{ \wp'(x/2) - 1/24 f''(1) \}^2 - 1/48 f(1) f^{IV}(1)} \quad (7)$$

где $f(y)/y^2$ — подкоренное выражение в интеграле при замене $e^{-\psi/2} = y$. Инвариантами функции $\wp(x/2)$ служат выражения

$$g_2 = \frac{4}{L^4} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left[\frac{E_0^2 L^2}{4} - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right]^2 \right\}; \quad (8)$$

$$g_3 = \frac{8}{3 L^6} \left[\frac{E_0^2 L^2}{4} - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right] \left\{ 1 - \frac{1}{9} \left[\frac{E_0^2 L^2}{4} - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right]^2 \right\}.$$

3. Производя в подынтегральном выражении (5) замену переменных $x = \xi + l/2$; $\psi = -\varphi - V/2$ и замечая, что $\psi(l) = -V$, приходим к выражению



$$\xi = \int_0^{\varphi} \left\{ E_0^2 + \frac{4}{L^2} \left[\operatorname{ch} \varphi - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right] \right\}^{-1/2} d\varphi, \quad (9)$$

показывающему, что $\psi(l/2) = -V/2$ и что распределение потенциала $\psi - \psi(l/2)$ является нечетной функцией относительно середины электрета, т. е.

$$\psi(l - x) + \psi(x) = -V. \quad (10)$$

Следовательно, E — четная, а ρ — нечетная функция от $x - l/2$.

4. Отличие напряженности поля $E(x)$ в кристалле от напряженности поляризующего поля E_1 обусловлено: а) дипольной поляризацией и б) зарядовой поляризацией: $E(x) = E_1/\kappa + \tilde{E}(x)$. Здесь $\tilde{E}(x)$ — поле, создаваемое пространственно разделенными зарядами, экранирующими внешнее поле E_1 . E_1/κ практически безынерционно следует за внешним полем, тогда как время релаксации остаточного поля \tilde{E} порядка $\kappa/4\pi\sigma$ в случае свободных носителей заряда и может быть очень велико ($\sim e^{\varepsilon/hT}$), если одновременно

со снятием поляризирующего поля прекращается освещение кристалла, а смещенные заряды локализованы на глубоких уровнях прилипания ($\varepsilon \gg kT$). Покажем, что при сильной зарядовой поляризации кристалла, когда вне приэлектродных областей $E \ll E_1/\kappa$ и остаточная разность потенциалов на незакороченном электрете близка к максимально возможной («сильные фотоэлектреты»), решение может быть представлено в элементарных функциях.

5. Из $\psi(l/2) = -V/2$ и условия сильной экранировки внешнего поля следует, что $E^2(l/2) = E_0^2 + \frac{4}{L^2} \left[1 - \operatorname{ch} \frac{V}{2} \right] \ll E_0^2$, т. е. $\operatorname{ch} \frac{V}{2} \cong 1 + \frac{E_0^2 L^2}{4}$. Следовательно,

$$V^* = \frac{2kT}{q} \ln \left\{ 1 + \frac{q^2 E_1^{*2} L^{*2}}{4k^2 T^2 \kappa^2} \left[1 + \left(1 + \frac{8k^2 T^2 \kappa^2}{q^2 E_1^{*2} L^{*2}} \right)^{1/2} \right] \right\}, \quad (11)$$

где

$$L^* = [\kappa kT / 4\pi q^2 (n_1^* + N_1^*)]^{1/2}. \quad (12)$$

6. При $x \rightarrow 0$ функция $x(\psi)$ аппроксимируется интегралом

$$x = \int_0^\psi \left[E_0^2 + \frac{2}{L^2} e^{V/2} (e^\psi - 1) \right]^{-1/2} d\psi, \quad (13)$$

т. е. распределение потенциала в прианодном слое фотоэлектрета имеет вид

$$\psi(x) = -2 \ln \left\{ \frac{1}{r} \cos [\arccos r - \gamma x] \right\}. \quad (14)$$

Соответственно в прикатодном слое

$$\psi(x) = -V + 2 \ln \left\{ \frac{1}{r} \cos [\arccos r - \gamma(l-x)] \right\}. \quad (15)$$

Здесь

$$r = \left[\frac{(1 + 8/E_0^2 L^2)^{1/2} + 4/E_0^2 L^2 - 1}{(1 + 8/E_0^2 L^2)^{1/2} + 4/E_0^2 L^2 + 1} \right]^{1/2}; \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} [(1 + 8/E_0^2 L^2)^{1/2} + 4/E_0^2 L^2 - 1]^{1/2}.$$

С помощью формулы (9) можно показать, что при $E_0 L \gg 10$ прианодная область простирается от $\psi = 0$ до $\psi = -V/2 + 1$, а прикатодная область от $\psi = -V/2 - 1$ до $\psi = -V$. При этом основное падение напряжения происходит в приграничных областях, а в остальном (квазинейтральном) объеме кристалла $q^* \approx 0$ и $\Delta\psi^* \approx 2kT/q$.

При $E_0 L < 10$ падение напряжения в приграничных областях мало. Оно сравнимо с падением напряжения в объеме кристалла или даже меньше его. Условие $E_0 L < 10$ осуществляется либо при малости поляризующего поля, либо при настолько большой концентрации свободных электронов, когда в тонких экранирующих внешнее поле приграничных слоях потенциал почти не изменяется (почти металлический характер зарядовой поляризации).

Реальным фотоэлектретам соответствует случай $E_0 L \gg 10$. При этом

$$V = 4 \ln \frac{E_0 L}{\sqrt{2}}, \quad (17)$$

а пространственное распределение потенциала, напряженности поля,

заряда и концентраций в прианодной области описывается формулами

$$\begin{aligned}\psi &= -2 \ln \left\{ \frac{E_0 L}{2} \sin \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right] \right\}, \quad E = \frac{2}{L} \operatorname{ctg} \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right]; \\ \rho &= -2n_1 \left(1 + \frac{M_2}{b} \right) \operatorname{csc}^2 \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right]; \\ P &= \frac{n_1}{2} \left(1 + \frac{M_2}{b} \right) \sin^2 \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right]; \\ n &= 2n_1 \operatorname{csc}^2 \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right]; \quad N = 2 \frac{M_2}{b} n_1 \operatorname{csc}^2 \left[\frac{2}{E_0 L} + \frac{x}{L} \right]\end{aligned}\quad (18)$$

и в прикатодной области формулами

$$\begin{aligned}\psi &= -V + 2 \ln \left\{ \frac{E_0 L}{2} \sin \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right] \right\}; \quad E = \frac{2}{L} \operatorname{ctg} \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right]; \\ \rho &= 2n_1 \left(1 + \frac{M_2}{b} \right) \operatorname{csc}^2 \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right]; \\ P &= 2n_1 \left(1 + \frac{M_2}{b} \right) \operatorname{csc}^2 \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right]; \\ n &= \frac{n_1}{2} \sin^2 \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right]; \quad N = \frac{M_2 n_1}{2b} \sin^2 \left[\frac{2}{E_0 L} - \frac{l-x}{L} \right].\end{aligned}\quad (19)$$

Из условий $\psi(x_1) = -V/2 + 1$ и $\psi(x_2) = -V/2 - 1$ находим, что границы прианодной и прикатодной областей равны

$$x_1^* = (l^* - x_2^*) = L^* (1,04 - 2kT/qE_0^* L^*) \approx L^* \quad (20)$$

и практически не зависят от напряженности поля.

Границы применимости полученного аппроксимативного решения определяются условиями

$$\kappa kT/\pi q^2 l^{*2} < n_1^* + N_1^* < E_1^{*2}/400 \pi \kappa kT. \quad (21)$$

7. Полученные результаты в равной степени относятся и к дырочным фотоэлектретам, а также к термоэлектретам, когда в последних электретное состояние обусловлено смещением электронов или дырок (но не ионов) и не осложняется образованием заряженных слоев на границах микрокристалликов⁽⁶⁾.

В кристаллах с достаточно глубокими донорными и акцепторными уровнями вероятности переходов k_1^* и k_2^* при освещении пропорциональны интенсивности света I . Из выражений (5) и (6) следует, что при $M_2/b \gg 1$ параметр L , а следовательно, и $\psi(x)$ не зависят от интенсивности света. Но неравенство $M_2/b \gg 1$ эквивалентно условию

$$n(x) \ll N(x) \quad (0 \leq x \leq l). \quad (22)$$

Следовательно, при выполнении неравенства (22) значения $\rho(x)$, $E(x)$, $\psi(x)$ и V при $z \equiv It \rightarrow \infty$ не зависят от I , т. е. это неравенство является единственным необходимым и достаточным условием выполнения закона взаимозаместимости при достаточно больших экспозициях.

Приношу благодарность В. М. Фридкину за дискуссию.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
29 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. С. Тартаковский, Г. Рекалова, ЖЭТФ, 10, 1025 (1940).
- ² В. М. Фридкин, И. С. Желудев, Фотоэлектреты и электрофотографический процесс, Изд. АН СССР, 1960. ³ E. I. Adigowitsch, Zs. f. Phys., 155, 195 (1959); Э. И. Адигорович, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 49 (1960); Физ. тверд. тела, 2, 1410 (1960).
- ⁴ Н. Kallman, B. Rosenberg, Phys. Rev., 97, 1597 (1955).
- ⁵ Е. Т. Уиттекер, Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, ч. II, 1934.
- ⁶ Л. М. Беляев, Г. С. Беликова, В. М. Фридкин, И. С. Желудев, Кристаллография, 3, 6 (1958).

Г. И. ЗЕЛЬЦЕР

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОГО МОМЕНТА СИСТЕМЫ n ЧАСТИЦ ДЛЯ КОНФИГУРАЦИИ j^n

(Представлено академиком Я. Б. Зельдсвичем 21 XII 1960)

1. В теории атомных или ядерных оболочек представляет большой интерес вопрос о значениях полного момента J , возможных в системе n тождественных частиц, каждая из которых имеет один и тот же индивидуальный момент j , и о числе c_J различных состояний с заданным J . Совокупность этих данных называется J -структурой оболочки.

При установлении J -структуры должны быть учтены свойства перестановочной симметрии волновой функции системы. Наиболее обычным является требование антисимметрии состояния, но приходится иметь дело и с более сложными типами симметрии (например, для координатной функции в атомной LS -связи или для координатно-спиновой функции в теории изотопического спина).

Одним из удобных методов определения J -структуры является «цепной» метод, предложенный Яном⁽¹⁾ и систематически примененный Флауерсом⁽²⁾. В этом методе оказывается необходимым совместно рассчитывать J -структуры, относящиеся ко всевозможным типам перестановочной симметрии (схемам Юнга). Для применимости метода существенно, что некоторые различные схемы Юнга (при одном и том же j) эквивалентны по своей J -структуре. В качестве таких соотношений эквивалентности используется: 1) совпадение J -структур для схем Юнга, отличающихся добавлением одного или нескольких столбцов длины $k = 2j + 1$; 2) совпадение J -структур для двух схем Юнга, дополняющих друг друга до прямоугольной схемы высоты k .

Однако при использовании только этих эквивалентностей расчеты для больших значений j оказываются довольно затруднительными. Между тем существуют дальнейшие эквивалентности схем Юнга в отношении J -структуры, связывающие некоторые взаимно ассоциированные схемы при различных значениях j . Они заметно упрощают расчеты, позволяя, в частности, свести вычисление антисимметричной J -структуры для некоторого значения j к вычислению симметричной J -структуры для меньшего значения j .

В настоящей работе эти эквивалентности, представляющие, как нам кажется, и самостоятельный интерес, будут получены на основе явных формул, определяющих J -структуры через характеры соответствующих представлений группы трехмерных вращений R_3 .

2. Волновую функцию $\psi(jm)$ одной частицы с моментом j можно рассматривать как вектор в $k = (2j + 1)$ -мерном пространстве. При 3-мерных вращениях он преобразуется по неприводимому представлению D_j группы R_3 . Волновую функцию n частиц, каждая из которых имеет момент j , можно рассматривать как тензор ранга n в k -мерном пространстве. Будем считать, что этот тензор, $\Psi_{\{\lambda\}}$, имеет определенную перестановочную симметрию $\{\lambda\} \equiv \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$, т. е. преобразуется при перестановках частиц по неприводимому представлению симметрической группы S_n , соответствующей

шему разбиению

$$n = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_k \quad (\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_k \geq 0). \quad (1)$$

Представление D_j в пространстве функций $\psi(jm)$ индуцирует в пространстве тензоров $\Psi_{\{\lambda\}}$ представление группы вращений R_3 , вообще говоря, приводимое, которое обозначим $\Gamma_{\{\lambda\}}$. Его разложение на неприводимые представления

$$\Gamma_{\{\lambda\}} = \sum_J c_J^{\{\lambda\}} D_j$$

(прямая сумма) и определяет J -структуру тензора данной симметрии $\{\lambda\}$. Коэффициенты $c_J^{\{\lambda\}}$ определяются характерами $\chi_{\{\lambda\}}(\varphi)$ представления $\Gamma_{\{\lambda\}}$ по формуле

$$c_J^{\{\lambda\}} = \int \chi_{\{\lambda\}}(\varphi) \chi_J(\varphi) d\tau, \quad (2)$$

где φ — угол поворота, задающий класс группы R_3 ; $\chi_J(\varphi) = \frac{\sin(J + 1/2)\varphi}{\sin \varphi/2}$ — характер неприводимого представления этой группы; $d\tau$ — инвариантный элемент ее объема, нормированный на объем группы, равный 1 ($d\tau = \frac{1}{\pi} \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi$, $0 \leq \varphi \leq \pi$). Для определения J -структуры нужно знать характеры $\chi_{\{\lambda\}}(\varphi)$, причем совпадение этих характеров достаточно для совпадения J -структур.

Характер $\chi_{\{\lambda\}}(\varphi)$ есть след матрицы, преобразующий тензор $\Psi_{\{\lambda\}}$, когда основное k -мерное пространство преобразуется по представлению D_j . Это представление является подгруппой k -мерной унитарной группы $U(k)$. Известно, однако, что для этой последней группы тензоры определенной перестановочной симметрии $\{\lambda\}$ являются объектами ее неприводимого представления. Таким образом, если мы подвергнем одночастичные функции общему унитарному преобразованию группы $U(k)$, то тензоры $\Psi_{\{\lambda\}}$ будут преобразовываться по неприводимому представлению этой группы, характер которого равен (3)

$$\chi_{\{\lambda\}}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k) = \frac{|z^{l_1}, \dots, z^{l_k}|}{|z^{k-1}, \dots, z^0|}, \quad (3)$$

где $|z^{l_1}, \dots, z^{l_k}|$ — определитель k -го порядка, в p -й строке которого стоит $z_p^{l_1}, \dots, z_p^{l_k}$,

$$z_p = e^{i\varphi_p} \quad (p = 1, \dots, k) \quad (4)$$

характеристические числа матриц группы $U(k)$;

$$l_p = \lambda_p + k - p \quad (p = 1, \dots, k). \quad (5)$$

Размерность $N_{\{\lambda\}}$ неприводимого представления унитарной группы

$$N_{\{\lambda\}} = \frac{D(l_1, \dots, l_k)}{D(k-1, \dots, 0)}, \quad (6)$$

где

$$D(l_1, \dots, l_k) \equiv \begin{vmatrix} l_1^{k-1} & \dots & l_k^{k-1} \\ \vdots & & \vdots \\ 1 & \dots & 1 \end{vmatrix} = \prod_{p' > p=1}^k (l_p - l_{p'}) \quad (7)$$

определитель Вандермонда.

Возвращаясь от общей k -мерной унитарной группы к неприводимому представлению D_j группы R_3 , мы получим искомый характер $\chi_{\{\lambda\}}(\varphi)$, положив в (3)

$$z_p = e^{i(j+1-p)\varphi} = e^{im\varphi} \quad (p = 1, \dots, k; m = j, \dots, -j), \quad (8)$$

т. е. выбрав характеристические числа, соответствующие неприводимому представлению D_j^* . После подстановки (8) правую часть формулы (3) легко привести к отношению двух определителей Вандермонда. Вынося из p -го столбца определителя, стоящего в числителе, множитель $e^{-i l_p \varphi}$, а из p -го столбца определителя, стоящего в знаменателе, — множитель $e^{-i j (k-p) \varphi}$, получим после короткого вычисления с учетом $k = 2j + 1$, (1) и (5)

$$\chi_{\{\lambda\}}(\varphi) = e^{-i \frac{(k-1)}{2} n \varphi} \frac{D(e^{i l_1 \varphi}, \dots, e^{i l_k \varphi})}{D(e^{i (k-1) \varphi}, \dots, 0)}. \quad (9)$$

Выражая входящие в функции D разности экспонент через синусы, найдем

$$\chi_{\{\lambda\}}(\varphi) = \prod_{p' > p=1}^k \frac{\sin(l_p - l_{p'}) \varphi / 2}{\sin(p' - p) \varphi / 2}. \quad (10)$$

Для исследования этой формулы удобно записать ее в символической форме, аналогичной обозначению (2). Обозначим

$$D_s(l_1, \dots, l_p) \equiv \sum_{p' > p=1}^k \sin(l_p - l_{p'}) \frac{\varphi}{2}. \quad (11)$$

Тогда

$$\chi_{\{\lambda\}}(\varphi) = \frac{D_s(l_1, \dots, l_k)}{D_s(k-1, \dots, 0)}. \quad (12)$$

Структура этого выражения совершенно подобна структуре формулы (6) для размерности неприводимого представления группы $U(k)$. Формула (12) (или (10)) вместе с формулой (2) вполне определяет J -структуру.

3. Рассмотрим теперь частные случаи формулы (12) и установим совпадение некоторых J -структур. Для придания формулам более обозримого вида удобно ввести символические обозначения (для целых $m > 0$)

$$m_s \equiv \sin m \frac{\varphi}{2}, \quad m_s! \equiv \prod_{\mu=1}^m \sin \mu \frac{\varphi}{2}, \quad 0_s! \equiv 1. \quad (13)$$

Тогда, например, для случая одной частицы, $n = 1$, $\{\lambda\} = \underbrace{10 \dots 0}_k$, получим по формулам (12) и (5)

$$\chi_{\{1\}}(\varphi) = \frac{D_s(k, k-2, \dots, 0)}{D_s(k-1, k-2, \dots, 0)} = \frac{2_s \cdot 3_s \dots k_s}{1_s \cdot 2_s \dots (k-1)_s} = \frac{k_s}{1_s} = \frac{\sin k \varphi / 2}{\sin \varphi / 2} = \frac{\sin(j + 1/2) \varphi}{\sin \varphi / 2}$$

выражение, уже приведенное выше для характера неприводимого представления группы R_3 .

Для симметричного тензора ранга n ($\{\lambda\} \equiv \{n\}$, $\lambda_1 = n$, $\lambda_2 = \dots = \lambda_k = 0$), получаем по формуле (12) в обозначениях (13)

$$\chi_{\{n\}}(\varphi) = \frac{(n+k-1)_s!}{n_s! (k-1)_s!}. \quad (14)$$

Для антисимметричного тензора ранга n ($\{\lambda\} \equiv \{1^n\}$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = 1$, $\lambda_{n+1} = \dots = \lambda_k = 0$) находим

$$\chi_{\{1^n\}}(\varphi) = \frac{k_s!}{n_s! (k-n)_s!}. \quad (15)$$

* В другой форме аналогичное рассмотрение было проведено Е. Д. Трифоновым (4).

Полагая в формуле (15) $k = n + k' - 1$ и сравнивая с (14), мы убеждаемся, что J -структура антисимметричного тензора ранга n в k -мерном пространстве совпадает с J -структурой симметричного тензора того же ранга в k' -мерном пространстве *. Иначе говоря, J -структура антисимметричной

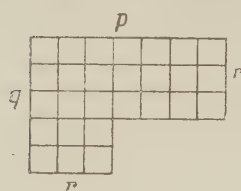


Рис. 1

конфигурации n частиц с индивидуальными моментами j_F совпадает с J -структурой симметричной конфигурации n частиц с индивидуальными моментами j_B при условии

$$j_F = j_B + \frac{n-1}{2}. \quad (16)$$

Эта эквивалентность позволяет сводить расчет J -структуры для антисимметричных конфигураций к расчету J -структуры симметричных конфигураций с меньшим индивидуальным моментом. Можно получить и более общий результат. Рассматривая схему Юнга, приведенную на рис. 1 и соответствующую разбиению

$$\{\lambda'\} = \underbrace{\overbrace{p \dots p}^q r \dots r}_r 0 \dots 0, \quad (17)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_h$

получим для нее по формуле (12) в обозначениях (13)

$$\chi_{\{\lambda'\}}(\varphi) = \prod_{i=1}^r \frac{[(r-i)_s!]^2 (p+q-r-i)_s! (p+k-i)_s!}{(p-i)_s! (p+q-i)_s! (q-i)_s! (k-q+r-i)_s!}. \quad (18)$$

Это выражение инвариантно относительно перехода к ассоциированной схеме $\{\tilde{\lambda}'\}$ (что соответствует замене $p \rightleftharpoons q$), если одновременно перейти от размерности k к размерности $\tilde{k} = k + p - q$. Иначе говоря, для схем данного вида J -структура ассоциированных схем совпадает при условии

$$\tilde{j} = j + \frac{p-q}{2}. \quad (19)$$

Условие (16) есть частный случай условия (19), который получается, если положить в схеме (17) $p = n$, $q = r = 1$.

Ленинградский сельскохозяйственный институт

Поступило
17 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Янн, Proc. Roy. Soc., A201, 516 (1950). ² В. Н. Flowers, Proc. Roy. Soc., A212, 248 (1952). ³ Г. Вейль, Классические группы, их инварианты и представления, ИЛ, 1949. ⁴ Е. Д. Трифонов, Вестн. ЛГУ, № 22, в. 4, 157 (1958).

* Отметим еще, что формула (15) инвариантна относительно замены $n \rightleftharpoons k - n = 2j + 1 - n$ (замены частиц «дырками»), а формула (14) — относительно замены $n \rightleftharpoons k - 1 = 2j$.

Л. М. ЛЯМШЕВ

ОБ АКУСТИЧЕСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА ПРИ НАЛИЧИИ УПРУГИХ ГРАНИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 26 X 1960)

Излучение звука турбулентным аэродинамическим потоком, когда в потоке имеются твердые неподатливые обтекаемые границы, изучалось в ^(1,2). При этом в основу рассуждений было положено уравнение генерации звука турбулентностью, полученное в ⁽³⁾. В настоящей заметке излагается приближенный расчет акустического излучения, когда в потоке находятся аэродинамически тонкие обтекаемые упругие тела. В отличие от ^(1,2), исследование проводится на основании уравнения распространения звука в постоянном турбулентном потоке ^(3,4) *. Статистические процессы предполагаются стационарными, и всюду используются уравнения для спектральных амплитудных плотностей. Развиваемый ниже формализм, однако, может быть обобщен в некоторых случаях на статистические процессы с плавно изменяющимися пространственными и временными осредненными характеристиками и, в частности, на локальные стационарные и однородные случайные поля.

Рассмотрим некоторую ограниченную область Ω турбулентного потока. Выберем движущуюся систему координат так, чтобы средняя скорость потока V в Ω была равна нулю. Следуя ⁽³⁾, уравнение распространения звука в турбулентной среде запишем в виде

$$\Delta p - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p = - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} T_{ij}, \quad (1)$$

где $T_{ij} = \rho v_i v_j + s_{ij} + (p - c_0^2 \rho) \delta_{ij}$; ρ — плотность; v_i — компоненты пульсаций скорости; s_{ij} — тензор вязких напряжений; p — давление в потоке; c_0 — скорость звука в неподвижной среде. При $M = V/c_0 < 1$ можно приближенно положить $T_{ij} \approx \rho_0 v_i v_j + s_{ij}$, где ρ_0 — плотность несжимаемого газа.

Переходя к неподвижной системе координат и используя соотношение, связывающее пульсацию давления p^0 с пульсацией скорости в турбулентном потоке несжимаемого газа ⁽⁵⁾ $\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} v_i v_j = - \frac{1}{\rho_0} \Delta p^0$, запишем уравнение для спектральных амплитудных плотностей

$$\Delta p^{(1)}(\mathbf{r}_0) - \frac{1}{c_0^2} \left(-i\omega + V \frac{\partial}{\partial x_1} \right)^2 p^{(1)}(\mathbf{r}_0) = - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P_{ij}(\mathbf{r}_0), \quad (2)$$

где $P_{ij}(\mathbf{r}_0) \approx s_{ij}(\mathbf{r}_0) - p^0(\mathbf{r}_0) \delta_{ij}$.

* Таким образом, не учитывается существование поперечного сдвига средней скорости в пограничном слое вблизи обтекаемых тел и обусловленной этим сдвигом рефракции звука, а принимается во внимание только «снос» звуковых волн. Наличие поперечного сдвига средней скорости в турбулентном пограничном слое может быть учтено при вычислении пульсаций давления и вязких напряжений в потоке, например так, как это сделано в ⁽²⁾.

Предположим, что внутри Ω находятся тонкие, т. е. сильно вытянутые в направлении потока, упругие тела (например, пластинки, стержни и т. п.), неподвижные относительно выбранной покоящейся системы координат, и распространение звука в потоке подчиняется уравнению (2). Потребуем, чтобы выполнялись следующие граничные условия:

$$\left. \frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{v}} \right|_s = -\frac{\rho_0}{c_0^2} \left(-i\omega + V \frac{\partial}{\partial x_1} \right)^2 \mathbf{w}_{(v)}^{(1)}(\mathbf{r}_0), \quad (3)$$

$$\mathbf{t}(\mathbf{w}^{(1)})_{(v)} = -c_0^2 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)|_s, \quad (4)$$

$$\mathbf{t}(\mathbf{w}^{(1)})_{(s)} = 0, \quad (5)$$

$$\mathbf{A} \mathbf{w}^{(1)}(\mathbf{r}_0) = -\frac{\partial}{\partial x_i} (c_{iklm} \varepsilon_{lm}(\mathbf{w}^{(1)})) x_k^{(0)} = \beta \mathbf{w}^{(1)}(\mathbf{r}_0)|_{\Omega_1}. \quad (6)$$

В выражениях (3) — (6) Ω_1 и s — соответственно объем и поверхность упругих тел; \mathbf{w} — вектор упругих перемещений; $\mathbf{t}(\mathbf{w}) = \tau_{ik} l_i \mathbf{x}_k^{(0)}$ — вектор напряжений, действующих на элементарную площадку поверхности s ; $\tau_{ik} = c_{iklm} \varepsilon_{lm}$ — тензор напряжений; значок внизу в скобках (v) или (s) указывает проектирование соответствующего вектора на нормаль или на направление, касательное к s ; $\varepsilon_{lm}(\mathbf{w})$ — тензор деформации; $c_{iiii} = \lambda + 2\mu$; $c_{iikkk} = \lambda$; $c_{ikihk} = 2\mu$; $c'_{iklm} \equiv 0$; λ и μ — коэффициенты Ляме; $\beta = -\omega^2/\rho_1$; ρ_1 — плотность упругого тела; $\mathbf{x}_k^{(0)}$ — орт оси x_k и l_i — направляющий косинус между $\vec{\nu}$ и x_i .

Введем вспомогательное решение $\tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0)$ сопряженной задачи, описывающее регулярное (нестатистическое) звуковое поле, удовлетворяющее уравнению

$$\Delta \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) - \frac{1}{c_0^2} \left(-i\omega - V \frac{\partial}{\partial x_1} \right)^2 \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) = -\frac{1}{c_0^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (7)$$

сопряженному с уравнением (2). Потребуем, чтобы решение $\tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0)$ удовлетворяло краевым условиям, сопряженным с граничными условиями (3) — (6). Умножим уравнение (2) на $\tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0)$, а уравнение (7) на $-\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)$, сложим эти уравнения и проинтегрируем правую и левую части полученного выражения по объему Ω . К объемному интегралу в левой части равенства применим теорему Грина. В результате получим

$$\begin{aligned} & - \int_{s+s_0} \left[\frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{v}} \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) - \frac{\partial \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{v}} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0) \right] ds(\mathbf{r}_0) - \\ & - \frac{2i\omega}{c_0} M \int_{s_0} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0) \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) ds(\mathbf{r}_0) l_1 + \\ & + M^2 \int_{s_0} \left[\frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{v}} \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) - \frac{\partial \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{v}} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0) \right] ds(\mathbf{r}_0) l_1 = \\ & = \frac{1}{c_0^2} \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{c_0^2} \int_{\Omega} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P_{ij}(\mathbf{r}_0) \tilde{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) d\Omega(\mathbf{r}_0); \\ & l_1 \equiv \cos(\hat{\nu} \hat{x}_1), \quad M = V/c_0. \end{aligned}$$

Интеграл по поверхности s_0 , являющейся внешней частью поверхности, ограничивающей объем Ω , равен нулю в силу условия излучения, так как s_0 может быть удалена как угодно далеко. Интеграл по поверхности тел s равен нулю вследствие сопряженности краевых условий для уравнений (2) и (7) и самосопряженности оператора теории упругости \mathbf{A} , что, как известно, следует из теоремы Бетти. Пользуясь теоремой Остроградского — Гаусса, преобразуем объемный интеграл в правой части последнего выра-

жения и, принимая во внимание условие

$$\frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}(\mathbf{r}_0) = i\omega\rho_0 v_i(\mathbf{r}_0)|_s,$$

переходя к звуковым давлениям, получим

$$p^{(1)}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} P_{ij}(\mathbf{r}_0) \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \tilde{p}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) d\Omega(\mathbf{r}_0) + \\ + i\omega\rho_0 \int_s l_i v_i(\mathbf{r}_0) \tilde{p}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) ds(\mathbf{r}_0) - \int_s l_i \frac{\partial}{\partial x_i} \tilde{p}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}_0) P_{ij}(\mathbf{r}_0) ds(\mathbf{r}_0). \quad (8)$$

Из решения (8) следует, что акустическое поле турбулентного потока при наличии упругих тел в потоке представляет собой суперпозицию поля излучения объемных источников — пульсаций давлений и вязких напряжений в потоке и полей поверхностных источников. Поверхностными источниками являются пульсации давления и вязких напряжений и пульсации скорости у поверхности тел, действующие на упругие тела со стороны потока. Методом размерного анализа, следуя ⁽³⁾, можно установить, что полная мощность излучения объемных (квадрупольных) источников пропорциональна отношению скорости потока к скорости звука в среде в 8-й степени (M^8), мощность излучения поверхностных (дипольных) источников — пульсаций давления и вязких напряжений пропорциональна M^6 и пульсаций скорости (простых источников) M^4 . Следовательно, в случае дозвуковых турбулентных потоков ($M < 1$) и упругих, но акустически «мягких» поверхностей, когда пульсации скорости вблизи упругих поверхностей в потоке значительны, акустическое излучение потока будет обусловлено практически действием этих пульсаций. Напротив, если обтекаемые тела являются акустически «жесткими», роль пульсаций скорости незначительна и поле излучения обусловлено действием пульсаций давления и вязких напряжений на поверхности упругих тел. В отмеченных случаях происходит значительное излучение звука колеблющимися телами — так называемый «псевдозвук» преобразуется в истинный звук.

На основании решения (8) можно вычислить среднюю квадратичную величину давления в поле излучения потока. В частности, когда пульсациями скорости в потоке у поверхности упругих тел можно пренебречь и $|p^0| \gg \gg |s_{ij}|$, получим, пренебрегая полем объемных источников,

$$\overline{|p^{(1)}(\mathbf{r})|^2} \approx \int_s \int_s \frac{\partial}{\partial v} \tilde{p}^{(2)}(\mathbf{r}/\mathbf{r}'_0) \frac{\partial}{\partial v} \tilde{p}^{(2)*}(\mathbf{r}/\mathbf{r}''_0) F(\mathbf{r}'_0, \mathbf{r}''_0) ds(\mathbf{r}'_0) ds(\mathbf{r}''_0), \quad (9)$$

где $F(\mathbf{r}'_0, \mathbf{r}''_0) = \overline{p^0(\mathbf{r}'_0) p^{0*}(\mathbf{r}''_0)}$ — функция корреляции пульсаций давления у поверхности тела в потоке. Аналогичным образом могут быть вычислены средние квадратичные величины различных характеристик акустического поля в других случаях.

При условии $M \ll 1$ «акустический ветер» можно не учитывать и в выражениях (8) и (9) вспомогательное решение уравнения распространения звука в движущейся среде можно заменить решением уравнения для неподвижной среды.

Из (9) следует, что, если вспомогательное решение и функция корреляции (в данном случае пульсаций давления) известны, решение задачи об излучении звука потоком сводится к вычислению квадратур ⁽⁷⁾.

В ряде случаев могут представить интерес средние значения произведений характеристик поля в двух различных точках пространства, например корреляция амплитуд давлений и т. д. Эти величины могут быть выражены через вспомогательные дифракционные поля и для них могут быть получены формулы, аналогичные формуле (9).

Излучение звука потоком при наличии тел в потоке изучали недавно Док⁽⁸⁾ и Пауэлл⁽⁹⁾. Последний исследовал взаимодействие аэродинамического шума, излучаемого потоком, с плоской жесткой границей. Док ограничился рассмотрением движущихся с потоком абсолютно мягких и жестких тел. Основные результаты работ^(8,9) могут быть получены на основании анализа приведенного решения.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
19 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. C u r l e, Proc. Roy. Soc., A231, 505 (1955). ² O. M. P h i l l i p s, Proc. Roy. Soc., A234, 327 (1956). ³ M. J. L i g h t h i l l, Proc. Roy. Soc., A211, 564 (1952); A222, 1 (1954). ⁴ Д. И. Б л о х и н ц е в, Акустика неоднородной движущейся среды, М.—Л., 1946, стр. 43. ⁵ Р. К r a i c h n a n, J. Acoust. Soc. Am., 28, 378 (1956). ⁶ А. М. О б у х о в, ДАН, 66, 17 (1949). ⁷ Л. М. Л я м ш е в, Акуст. журн., 6, в. 4 (1960). ⁸ P. E. D o a k, Proc. Roy. Soc., A254, 129 (1960). ⁹ A. P o w e l l, J. Acoust. Soc. Am., 32, 982 (1960).

А. Л. ПОЛЯКОВА

ПЛОСКАЯ ЗВУКОВАЯ ВОЛНА КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ В ДВИЖУЩЕЙСЯ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 22 XII 1960)

Римановское решение, описывающее распространение плоской звуковой волны конечной амплитуды, можно обобщить на случай среды, движущейся с постоянной скоростью V . Будем для определенности считать, что скорость V направлена в сторону положительных значений x (где x — координата в неподвижной системе отсчета), а звуковая волна распространяется вдоль потока или навстречу ему в зависимости от того, находится наблюдатель справа или слева от источника. Это последнее обстоятельство будет отмечаться знаком плюс или минус перед c_0 — скоростью звука в невозмущенной среде.

Рассмотрим три случая:

1. Наблюдатель неподвижен относительно источника, находящегося в точке $x = 0$, а среда движется относительно их обоих со скоростью V (ветер). В системе координат, связанной с потоком ($x' = x - Vt$), жидкость неподвижна и, следовательно, решением уравнений гидродинамики является соотношение (1)

$$x' = t [v \pm c(v)] + f(v), \quad (1)$$

так называемое решение Римана. Здесь $f(v)$ — произвольная функция колебательной скорости частиц v , которая определяется из граничных условий. $c(v)$ — скорость звука, зависящая в нелинейном случае от v . Для адиабатического уравнения состояния можно показать, что

$$c(v) = c_0 \pm \frac{\gamma - 1}{2} v, \quad (2)$$

γ — отношение теплоемкостей. Переходя в (1) к неподвижной системе координат (x, t) , учитывая (2) и граничное условие: при $x = 0$ $v = F(t)$, получим

$$v = F\left(t - \frac{x}{V \pm c_0 + \epsilon v}\right), \quad (3)$$

где $\epsilon = (\gamma + 1)/2$.

Из этого выражения видно, что наличие потока приводит к сносу звуковой волны в направлении ветра. Если звуковая волна распространяется навстречу потоку, то надо брать перед c_0 знак минус. При $V - c_0 = 0$ выражение (3) принимает вид

$$v = F\left(t - \frac{x}{\epsilon v}\right). \quad (4)$$

Анализ выражения (4), например, для случая, когда в начале координат находится синусоидально колеблющийся источник, показывает, что функция

$v(x, t)$, определяемая уравнением (4), многозначна для любых значений x и t , т. е. это выражение не описывает никакого реального физического процесса. Как известно, риманово решение в неподвижной среде становится неоднозначным лишь начиная с некоторого расстояния, зависящего от числа Маха $M = v/c_0$ и от частоты. На этом расстоянии образуется периодическая ударная волна. При наличии потока со скоростью $V = c_0$, направленного навстречу звуку, можно считать, что ударная волна образуется при $x = 0$, на самом излучателе, но дальше не распространяется, так как скорость распространения $V - c_0 = 0$.

Для пояснения обратимся к решению задачи во втором приближении. Рассмотрим случай $V < c_0$. Тогда в движущейся среде роль числа Маха для звука должно играть отношение $v/(V \pm c_0)$. Поэтому в случае, когда звук распространяется навстречу потоку жидкости и V близко к c_0 , может оказаться, что, хотя $v \ll c_0$, но отношение $v/(V - c_0)$ не является малой величиной. Если считать, что при $x = 0$ $v = A \sin \omega_0 t$, то в первом приближении решение имеет вид $v_1 = A \sin(\omega_0 t - kx)$, где $k = \omega_0/(V \pm c_0)$, а во втором приближении

$$v_2 = \frac{A^2 \omega_0 \varepsilon}{2(V \pm c_0)^2} x \sin 2(\omega_0 t - kx). \quad (5)$$

Следовательно, при $V \rightarrow c_0$ это решение становится неприменимым при сколь угодно малых x . Расстояние до того места, где звуковая волна превращается в периодическую ударную, равно

$$x_n = \frac{(V \pm c_0)^2}{\varepsilon A \omega_0} \quad (6)$$

(выражение (6) получается из условия, что в волне пилообразной формы отношение амплитуд первой и второй гармоник равно 2), т. е. расстояние до образования ударной волны зависит от скорости потока V , и при $V - c_0 = 0$ $x_n = 0$, как уже было отмечено раньше.

Учет вязкости среды приводит к тому, что при наличии потока нельзя пользоваться принятым выражением для числа Рейнольдса — параметра, характеризующего соотношение вязкости и нелинейности. Число Рейнольдса является отношением двух безразмерных параметров $\chi = b/\rho_0 c_0^2$ и $M = v/c_0$, где $b = \eta + \frac{4}{3}\zeta$ — вязкость, т. е. $Re = \chi/M = p/b\omega$, где p — амплитуда переменного звукового давления. В движущейся среде поглощение не изменится, а число M будет равно $v/(V \pm c_0)$, следовательно, число Рейнольдса $Re' = \frac{c_0}{V \pm c_0} Re$. Ясно, однако, что влияние множителя $c_0/(V \pm c_0)$ существенно только при скоростях, сравнимых со скоростью звука в среде. Наличие вязкости в среде, как известно, приводит к тому, что на расстояниях, далеких от излучателя, высокочастотные гармоники поглощаются и волна снова становится практически близкой к синусоидальной, но уже малой амплитуды.

2. В случае источника, движущегося с постоянной скоростью V в положительном направлении оси x и излучающего гармоническую волну, частота которой в системе координат, связанной с источником, равна ω_0 , риманово решение имеет вид

$$v = A \sin \omega_0 \left(t - \frac{x - Vt}{\pm c_0 - V \pm \varepsilon v} \right). \quad (7)$$

Верхний знак здесь соответствует приближению источника к наблюдателю, а нижний — удалению. В линейном приближении отсюда получаем обычный доплер-эффект для движущегося источника

$$v_1 = A \sin(\omega t - kx),$$

где

$$\omega = \omega_0/(1 \mp \beta), \quad \beta = V/c_0, \quad k = \omega/c_0.$$

Во втором приближении

$$v_2 = \frac{\omega_0 \varepsilon A^2}{\varepsilon(V \mp c_0)^2} (x - Vt) \sin 2(\omega t - kx) \quad (8)$$

Величина $|x - Vt|$ равна расстоянию между источником и наблюдателем. Для этого случая можно получить соотношение, аналогичное (6), определяющее расстояние от источника до места образования разрыва. Если фиксировать x — место нахождения наблюдателя, то это соотношение определит моменты приема наблюдателем волны пилообразной формы.

Из формул видно, что характер принимаемого сигнала (его спектр) существенно зависит от расстояния до источника. Если учесть вязкость среды, то окажется, что наблюдатель будет принимать следующую картину. Когда источник, приближаясь со стороны отрицательных значений x , находится очень далеко — на расстояниях много больше, чем $(V - c_0)^2 / \varepsilon \omega_0 A$, то наблюдатель принимает волну малой амплитуды практически синусоидальную с частотой ω . По мере приближения источника амплитуда волны растет и в спектре сигнала увеличивается удельный вес высокочастотных гармоник. В момент $t_1 = x/V - (V - c_0)^2 / \varepsilon \omega_0 A V$ наблюдатель примет волну, форма которой будет максимально искажена. При дальнейшем движении источника доля высокочастотных гармоник будет уменьшаться, а амплитуда продолжать расти. После момента $t_2 = x/V$ источник будет удаляться от наблюдателя и вся картина повторится в обратном порядке, с той только разницей, что момент t_3 прихода волны наиболее искаженной формы при удалении источника будет дальше отстоять от момента t_2 , чем момент t_2 от t_1 , а именно $\frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} = \left(\frac{V - c_0}{V + c_0} \right)^2$, т. е. это отношение зависит только от скорости источника и не зависит от излучаемой частоты и амплитуды, а величина $t_3 - t_1 = 4c_0 / \varepsilon \omega_0 A$ не зависит от скорости потока.

3. Третий случай является в некотором смысле обратным предыдущему: источник звука движется вместе с потоком жидкости, а наблюдатель находится в неподвижной системе координат. Риманово решение имеет вид

$$v = F \left(t - \frac{x - Vt}{\pm c_0 + \varepsilon v} \right).$$

В случае гармонического источника первое и второе приближения имеют вид

$$v_1 = A \sin(\omega t - k_0 x), \quad \omega = \omega_0 (1 \pm \beta), \quad k_0 = \frac{\omega}{c_0 + V},$$

$$v_2 = \frac{A^2 \omega_0 \varepsilon}{2c_0^2} (x - Vt) \sin 2(\omega t - k_0 x).$$

Картина, принимаемая наблюдателем, аналогична описанной выше, только временные соотношения имеют несколько иной вид:

$$(t_3 - t_2) / (t_2 - t_1) = 1, \quad t_3 - t_1 = 2c_0^2 / \varepsilon \omega_0 A V.$$

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1954.

В. Г. СОЛОВЬЕВ

О β -РАСПАДЕ СИЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДЕР

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 26 XII 1960)

На основе математических методов, развитых Н. Н. Боголюбовым, в ⁽¹⁾ была сформулирована сверхтекучая модель ядра, а в ^(2,3) проведены исследования ряда свойств сильно деформированных ядер. Наиболее важным отличием сверхтекучей модели ядра от первоначально рассмотренных парных корреляций ^(4,5) является учет изменения сверхтекучих свойств ядра при переходе от основных к возбужденным состояниям. В сверхтекучей модели ядра все возбужденные состояния системы, состоящей из N частиц, относятся к данной системе N частиц, т. е. число частиц сохраняется в среднем, что связано с приближенным методом исследования проблемы многих тел, причем, как показано в ^(2,3), ошибка не превышает 6%. Заметим, что в первоначальной формулировке сверхтекучих свойств ^(4,5) число частиц не сохранялось даже в среднем. Так, среди возбужденных состояний системы, в основном состоянии состоящей из четного числа N частиц, имелись уровни, соответствующие $N - 2$, N , $N + 2$ частицам, а в спектре возбуждения системы, состоящей из нечетного N' числа частиц, перемешивались состояния, соответствующие $N' - 2$, N' или $N' + 2$ частицам. В связи с этим можно было провести только очень грубые оценки влияния парных корреляций на β -распад ⁽⁶⁾.

На основе сверхтекучей модели имеется возможность учесть изменения структуры ядра как системы многих тел при β - и γ -переходах вполне определенных ядер. В ^(1,2) показано, что роль сверхтекучих поправок к вероятностям β - и γ -переходов в сильно деформированных ядрах, учитывающих перестройку ядра, во многих случаях весьма важна.

В настоящей работе сформулируем общие правила построения поправок к β -распаду, связанных со сверхтекучестью основных и возбужденных состояний, проведем дополнительную по сравнению с правилами отбора Алага классификацию вероятностей β -распада сильно деформированных ядер и исследуем роль сверхтекучих поправок путем анализа величин $\log ft$ для β -переходов между одинаковыми парами одночастичных состояний в различных ядрах.

Матричный элемент, описывающий β -распад сложного ядра, символически запишем так

$$M \sim \Psi_{2n_N}^* \Psi_{2n_Z+1}^* (s_2) \sum_{v, v'} \langle v | \Gamma | v' \rangle a_v^\dagger b_{v'} \Psi_{2n_Z}' \Psi_{2n_N+1}' (s_1) = \langle s_2 | \Gamma | s_1 \rangle L; \quad (1)$$

здесь $\langle s_2 | \Gamma | s_1 \rangle$ — одночастичный матричный элемент перехода, а $L_i = (\Psi_{2n_N}^* \Psi_{2n_N}') (\Psi_{2n_Z}^* \Psi_{2n_Z}')$, где Ψ_N — волновая функция системы N частиц. Значения ft , характеризующие β -распад, получим в виде

$$ft = \frac{\cos \text{tg}}{|\langle s_2 | \Gamma | s_1 \rangle|^2} L^{-2}, \quad (2)$$

причем L^2 представим в виде $L^2 = R_Z R_N$. Величины R_Z и R_N описывают перестройку ядра при β -переходе, причем первая относится к перестройке протонной, а вторая — нейтронной системам.

Дадим общие правила построения поправок R (т. е. R_Z или R_N) на основе сверхтекучей модели ядра, используя волновые функции, уравнения и обозначения, данные в (2). Протонную и нейтронную системы будем рассматривать независимо. Найдем R для β -распадов с участием любого числа квазичастиц в начальном и конечном состояниях за исключением тех случаев, когда имеются две квазичастицы на одном и том же уровне. Запишем R в виде

$$R = \gamma \prod_{s \neq f_1 \dots f_k} (u_s u'_s - v_s v'_s)^2; \quad (3)$$

функции u_s, v_s относятся к начальному, а u'_s, v'_s — к конечному состоянию.

В произведении $\prod_{s \neq f_1 \dots f_k} (u_s u'_s - v_s v'_s)^2$ отсутствуют множители, соответ-

ствующие уровням, на которых имеются квазичастицы, а само оно тем ближе к единице, чем более сходны сверхтекучие свойства начального и конечного состояний. В формулировке (1, 5) парных корреляций это произведение равно единице. Далее, если число спаренных частиц в начальном и конечном состояниях одинаково, то $\gamma = u_f^2$, а если число спаренных нуклонов меняется в процессе распада, то $\gamma = v_f^2$, причем f относится к уровню, на котором исчезла или появилась квазичастица. Функции u_f^2 и v_f^2 в (3) характеризуют сверхтекучие свойства системы с меньшим числом квазичастиц.

Рассмотрим случай, когда константа парного взаимодействия G стремится к нулю, т. е. когда сверхтекучая модель переходит в модель независимых частиц. Тогда поправка R принимает одно из двух значений: $R = 1$ или $R = 0$, причем $R = 1$ соответствует случаю, когда β -распад происходит без изменения положения всех нуклонов, кроме одного, а в случае $R = 0$ β -распад идет с изменением положения более чем одного нуклона в модели независимых частиц. Для β -распада, при котором число пар остается неизменным, $R = 1$ для частичных переходов и $R = 0$ для дырочных, а для β -распада, при котором число пар меняется на единицу, $R = 1$ для дырочных и $R = 0$ для частичных переходов. Частичными переходами назовем те, у которых исчезает или появляется квазичастица на одночастичных уровнях f , энергия которых больше величины λ (играющей роль химического потенциала), относящейся к системе с меньшим числом квазичастиц. Для дырочных переходов энергии одночастичных уровней f меньше значения λ .

Проведем дополнительную по сравнению с правилами отбора Алага, сформулированными в (7), классификацию β -распадов сильно деформированных сложных ядер, а именно, разобьем все β -переходы на три группы:

- I группа $R (G = 0) = 1, 0 < R (G \neq 0) < 1$.
- II группа $R (G = 0) = 0, 0 < R (G \neq 0) < 1$.
- III группа $R (G = 0) = 0, R (G \neq 0) = 0$.

К I группе отнесем: а) те β -распады, начальное и конечное состояния которых являются основными состояниями системы; б) частичные переходы в случае неизменного числа пар; в) дырочные переходы при изменении числа пар на единицу.

Ко II группе отнесем: а) дырочные переходы в случае неизменного числа пар частиц; б) частичные переходы в случае, когда число пар частиц меняется на единицу. Для β -распадов, отнесенных ко II группе, сверхтекучая модель дает отличные от нуля вероятности переходов, в то время как эти переходы строго запрещены в модели независимых частиц. Заметим, что вычисленные на основе сверхтекучей модели ядра поправки R , отнесенные

к I и II группам, которые связаны с β -переходами на низко возбужденные состояния ядер ($\sim 0,2$ Мэв), равны между собой по порядку величины; в случае переходов на сильно возбужденные состояния (~ 1 Мэв и выше) появляется значительное различие между ними.

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что имеется более двух десятков твердо установленных β -переходов, отнесенных ко II группе. Обнаружение β -переходов, отнесенных ко II группе, свидетельствует о преимуществе сверхтекучей модели ядра по сравнению с любой моделью независимых частиц и является еще одним подтверждением существования важного короткодействующего парного взаимодействия.

Если к I и II группам принадлежат те β -распады, при которых исчезает или возникает только одна квазичастица в протонной (нейтронной) системах, а положение остальных квазичастиц остается неизменным, то к III группе отнесем: а) переходы с изменением числа квазичастиц протонной (нейтронной) системы более чем на единицу; б) переходы, где наряду с изменением числа квазичастиц на единицу меняется положение других квазичастиц.

Сверхтекучая модель ядра является моделью независимых квазичастиц, поэтому переходы, связанные с перестройкой квазичастиц, в ней строго запрещены. Представляет интерес исследовать вопрос о степени запрещенности переходов, отнесенных к III группе. Весьма вероятно, что они сильно замедленны по сравнению с переходами, отнесенными к I и II группам. Для определения степени запрещенности β -переходов, отнесенных к III группе, следует экспериментально исследовать возможность появления β -распадов одноквазичастичных состояний нечетной системы в такие двухквазичастичные возбужденные состояния четной системы, чтобы все три квазичастицы находились на различных одночастичных уровнях.

Для выявления роли сверхтекучих поправок проанализируем величины $\log ft$ для β -переходов между парами одинаковых одночастичных состояний в различных ядрах. Заметим, что при таком подходе влияние одночастичного матричного элемента $\langle s_1 | G | s_2 \rangle$ на относительные значения $\log ft$ исключается неполностью, поскольку при переходе от одного ядра к другому среднее поле несколько меняется. В табл. 1 приведены три серии такого типа

Т а б л и ц а 1

Начальн. и конечн. состояния	β -переход	Классификация	$(\log ft)_{\text{эксп}}$	$R_Z R_N$	$(\log ft)_{\text{отн}}$
$s_Z = \{5/2 - [532]\}$	$\text{Tb}^{159} \leftarrow \text{Gd}^{159}$	<i>ah</i> II I	6,7 (?)	0,07	6,7
$s_N = \{3/2 - [521]\}$	$\text{Ho}^{161} \leftarrow \text{Er}^{161}$	<i>ah</i> I I	5,6 (?)	0,35	6,0
$s_Z = \{3/2 - [521]\}$	$\text{Np}^{237} \leftarrow \text{U}^{237}$	<i>1u</i> I I	6,0 (?)	0,5	6,0
$s_N = \{1/2 - [631]\}$	$\text{Am}^{241} \leftarrow \text{Cm}^{241}$	<i>1u</i> II I	7,4 (?)	0,1	6,7
	$\text{Bk}^{245} \rightarrow \text{Cm}^{245}$	<i>1u</i> I II	$\sim 7,4$ (?)	0,05	7,0
$s_Z = \{5/2 - [642]\}$	$\text{Np}^{239} \rightarrow \text{Pu}^{239}$	<i>1u</i> I I	6,5 (?)	0,82	6,5
$s_N = \{7/2 - [743]\}$	$\text{Np}^{237} \leftarrow \text{Pu}^{237}$	<i>1u</i> I I	6,8 (?)	0,36	6,9
	$\text{Np} \rightarrow \text{U}^{235}$	<i>1u</i> I I	$\sim 7,5$ (?)	0,24	7,1

β -распадов. В графе классификации β -распада сначала указана группа протонного перехода, а затем нейтронного. В таблице приведены также значения $(\log ft)_{\text{отн}}$, рассчитанные по отношению к первому из данной серии переходов. Из табл. 1 видно, что учет парных корреляций в значительной мере объясняет замедление процесса $\text{Gd}^{159} \rightarrow \text{Tb}^{159}$, где протонный переход относится ко II группе, а нейтронный — к I, по сравнению с процессом $\text{Er}^{161} \rightarrow \text{Ho}^{161}$, где оба перехода относятся к I группе. Более полно проиллюстрировано влияние сверхтекучести на β -распад в переходах между состояниями $3/2 - [521]$ и $1/2 + [631]$, где имеются как протонные, так и нейт-

ронные распады, отнесенные ко II группе. Все три перехода между состояниями $5/2 + [642]$ и $7/2 - [743]$ относятся к I группе, однако учет парных корреляций приводит к изменению $\log ft$, что улучшает согласие с экспериментальными данными. Заметим, что некоторое расхождение в случае $\text{Pr}^{235} \rightarrow \text{U}^{235}$ связано с изменением среднего поля, что видно из спектров одностичных уровней нечетных ядер.

Приведенная классификация β -переходов и учет рассчитанных сверхтекучих поправок оказываются полезными при анализе β -распадов четных ядер. В ⁽¹⁰⁾ показано, что одностичные переходы идут с приблизительно одинаковыми скоростями при β -распадах нечетных и четных ядер. Определим одностичный матричный элемент из β -распада нечетного ядра и воспользуемся им для вычисления $\log ft$ на основе сверхтекучей модели для соответствующего β -перехода в четном ядре. Действительно, определив одностичный матричный элемент β -распада W^{187} из состояния $3/2 - [512]$ в состояние $5/2 + [402]$ Re^{187} , зная, что $(\log ft)_{\text{эксп}} = 7,9$ ⁽¹¹⁾, $R = 0,33$, и воспользовавшись им, получим $(\log ft)_{\text{отн}} = 7,8$ для соответствующего перехода $\text{Re}^{186} \rightarrow \text{Os}^{186}$ и $(\log ft)_{\text{отн}} = 7,94$ для перехода $\text{Re}^{188} \rightarrow \text{Os}^{188}$ между основными состояниями, что находится в хорошем согласии с опытными данными ⁽¹⁰⁾ $(\log ft)_{\text{эксп}} = 7,7$ и $(\log ft)_{\text{эксп}} = 8,0$ соответственно.

Сходные правила найдены для построения сверхтекучих поправок к электромагнитным переходам, для которых также введена дополнительная классификация.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. Н. Н. Боголюбову за плодотворное обсуждение и Н. И. Пятову, И. Н. Силину и В. И. Фурману за помощь в проведении численных расчетов.

Часть настоящей работы выполнена во время моего пребывания в Институте теоретической физики Копенгагенского университета. Я приношу глубокую благодарность проф. Нильсу Бору за гостеприимство и О. Бору, Моттelsonу, Галагеру и Алаге за весьма полезные обсуждения.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
15 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹В. Г. Соловьев, ДАН, 133, 325 (1960). ²В. Г. Соловьев, ЖЭТФ, 40, 654 (1961). ³Л. Ю. Юйань, Н. И. Пятов, В. Г. Соловьев, И. Н. Силин, В. И. Фурман, ЖЭТФ, 40, № 5 (1961). ⁴В. Г. Соловьев, ЖЭТФ, 35, 823 (1958); Nucl. Phys., 9, 655 (1958—1959); ЖЭТФ, 36, 1869 (1959). ⁵S. T. Belyaev, Mat.-Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 31, № 11 (1959). ⁶М. Г. Урин, ЖЭТФ, 38, 1852 (1960). ⁷В. Mot-telson, S. G. Nilsson, Mat.-Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk., 1, 8 (1959). ⁸В. Harnatz, T. Handley, I. Michelich, Phys. Rev., 119, 1345 (1960). ⁹И. С. Днепровский, Л. Нэме, Л. К. Пекар, ЖЭТФ, 39, 13 (1960). ¹⁰C. J. Gallagher, W. R. Edwards, G. Manning, Nucl. Phys., 19, 18 (1960). ¹¹C. J. Gallagher, Nucl. Phys., 16, 215 (1960).

Г. Г. МАЛЕНКОВ

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ

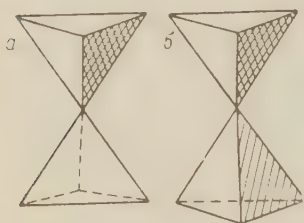
(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 XII 1960)

Принимают, что различие между твердым и жидким состоянием носит исключительно кинетический характер. Принимают, что взаимное расположение частиц в жидкости принципиально не отличается от расположения их в твердом теле, при этом обычно оговаривают, что структура жидкости является разупорядоченным вариантом структуры соответствующего кристалла, что в жидкости сохраняется лишь «ближний порядок».

В ряде работ Дж. Бернала⁽¹⁻³⁾ подчеркивается, что и со структурной, геометрической точки зрения жидкости резко отличаются от кристаллических тел, что в основе построения структур веществ в этих двух состояниях лежат различные принципы.

Полинг⁽⁴⁾ предложил структурную схему жидкой воды, также не исходящую из структуры известных модификаций льда. В основе этой схемы лежит представление о додекаэдрических постройках из молекул воды. Кристаллическим «прототипом» жидкой воды по Полингу являются гидраты некоторых газов и жидкостей. Схема Полинга подтверждена при нашей попытке вывести структуру жидкой воды, исходя из совершенно иных предпосылок.

Рис. 1. *a* — центрально-симметричное (транс) соединение тетраэдров; *b* — зеркально-симметричное (цис) соединение тетраэдров



Как известно, в структуре обычного гексагонального льда имеются водородные связи двух типов: зеркально-симметричные (все связи, параллельные оси *c*, их всего $\frac{1}{4}$ от общего числа связей) и центрально-симметричные (все остальные связи). Первые, следуя обычной стереохимической традиции, мы будем называть в дальнейшем цис-связями, вторые — транс-связями. Эти два типа связей показаны на рис. 1, причем молекулы воды изображены в виде тетраэдров, центры которых совпадают с центрами молекул, а вершины — с серединами водородных связей. В таком изображении различие цис- и транс-связей становится нагляднее. В структуре льда⁽⁵⁾ цис-связи на 0,5% короче, чем транс-связи, что свидетельствует о большей прочности первых. На это обстоятельство указывает также Бьеррум⁽⁶⁾. Само существование льда в гексагональной модификации является доказательством большой прочности цис-связей, поскольку в его структуре их число максимально по сравнению с другими простыми структурами, образованными тетраэдрическими связями и удовлетворяющими первым двум из приведенных ниже условий.

Будем строить структуру воды, исходя из следующих предпосылок:

- 1) Водородные связи должны быть прямолинейными и длина их может колебаться лишь в небольших пределах.
- 2) Каждая молекула воды образует 4 связи, углы между которыми должны минимально отличаться от тетраэдрических.
- 3) Количество цис-связей должно быть максимальным.

5 молекул, соединенных «цис-образом», окажутся в вершинах правильного 5-угольника, а 20 — в вершинах додекаэдра (рис. 2). Углы между связями будут равняться 108° , т. е. будут лишь незначительно меньше тетраэдрического. Выполнение пространства правильными додекаэдрами без промежутков, как известно, невозможно. Но, допустив колебания углов в пределах $112-107^\circ$ *, небольшие изменения длин связей, а также слегка некомпланарное расположение молекул, образующих 5-угольник, можно заполнить сколь угодно большое пространство молекулами, связанными только цис-образом. Полученная структура не будет, в общем, обладать трехмерной периодичностью и, следовательно, не может осуществляться в кристаллическом теле. В упомянутых структурах гидратов газов (^{7,8}) для достижения периодичности 12-гранники регулярно чередуются с 14- или 16-гранниками, содержащими 6-угольные грани наряду с 5-угольными.

Плотность воды, обладающей полученной цис-структурой, должна равняться приблизительно $0,9 \text{ г/см}^3$. Радиальное распределение частиц в ней следующее:

$R, \text{ \AA}$	2,8	4,5	6,3	7,2
n	4	12	24	12

Здесь R — расстояние от произвольно выбранной частицы; n — число частиц, отстоящих от выбранной на данное расстояние. Длина связи $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ принята равной в среднем $2,8 \text{ \AA}$. Это радиальное распределение вполне согласуется с экспериментальными данными для жидкой воды. Максимумы экспериментальной функции радиального распределения для воды имеют место при $2,9$ и $4,5 \text{ \AA}$, а при $6,6 \text{ \AA}$ на графике функции наблюдается перегиб (^{9,10}).

Для того чтобы плотность равнялась 1 г/см^3 , необходимо допустить внедрение молекул в часть додекаэдрических пустот. Ввиду отсутствия у экспериментальной функции максимума при $3,7 \text{ \AA}$ (расстояние до центра додекаэдра) эти молекулы располагаются, по-видимому, не в центрах пустот. Для достижения плотности 1 г/см^3 необходимо заполнить около $\frac{2}{3}$ пустот, при этом среднее координационное число молекулы воды будет равно приблизительно $4,5$, что находится в соответствии с экспериментальными данными.

Таким образом, полученная из предположения о цис-характере связей между молекулами, структура жидкой воды находится в хорошем соответствии с результатами Полинга и также приводит к заключению о существовании додекаэдрических образований из молекулы воды.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
транспортного строительства

Поступило
30 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bernal, Nature, 183, 141 (1959). ² J. Bernal, Proc. Roy. Inst. Gr. Brit., 37, № 4, 355 (1959). ³ J. Bernal, Sci. Am., 203, № 2 (1960). ⁴ L. Pauling, The Hydrogen Bonding, London, 1959, p. 3. ⁵ P. Owston, Adv. of Phys., 7, № 26 (1958). ⁶ N. Bjerrum, Dan. Mat. Fys. Medd., 27, № 1 (1951). ⁷ L. Pauling, R. Marsh, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 38, 112 (1952). ⁸ W. Claussen, J. Chem. Phys., 19, 259, 662, 1425 (1951). ⁹ J. Morgan, B. Warren, J. Chem. Phys., 6, 666 (1938). ¹⁰ W. Brady, W. Romanow, J. Chem. Phys., 32, № 1, 306 (1960).

* Связь, расположенная симметрично относительно трех сходящихся в одной вершине ребер додекаэдра, образует с ними углы $110^\circ 54'$.

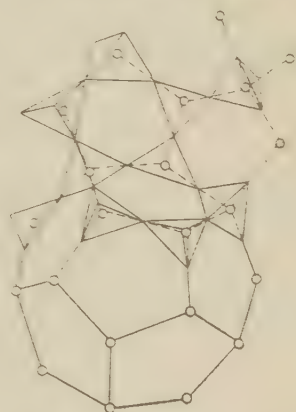


Рис. 2. Каркас из молекул воды, связанных только цис-образом; часть молекул изображена в виде тетраэдров; показаны только молекулы, образующие передние грани додекаэдра

А. ДЕМБИЦКИЙ, Т. СУМАРОВА и М. УСАНОВИЧ

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРНОГО ОЛОВА СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 8 XII 1960)

Одним из основных вопросов в изучении строения комплексных соединений кислот со сложными эфирами является вопрос о том, какой кислород сложного эфира принимает участие в образовании связи.

Бейер и Виллигер (1), Пфейффер (2), Челинцев (3) полагали, что связь в оксониевых соединениях сложных эфиров осуществляется за счет карбонильного кислорода. Курнаков с сотр. (4) приписывали эту связь кислороду алкоксильной группы. Дж. Кендал (5) считал, что нет достаточных оснований для решения вопроса в пользу какого-либо одного из кислородов сложного эфира. Авторы работ, посвященных оптическим исследованиям межмолекулярного взаимодействия сложных эфиров с кислотами (6-9), отдают предпочтение присоединению за счет карбонильного кислорода. В то же самое время конденсация сложных эфиров с ароматическими соединениями приводит не только к алкилированию, но и к ацилированию последних. Механизм такого ацилирования легче понять, если думать, что присое-

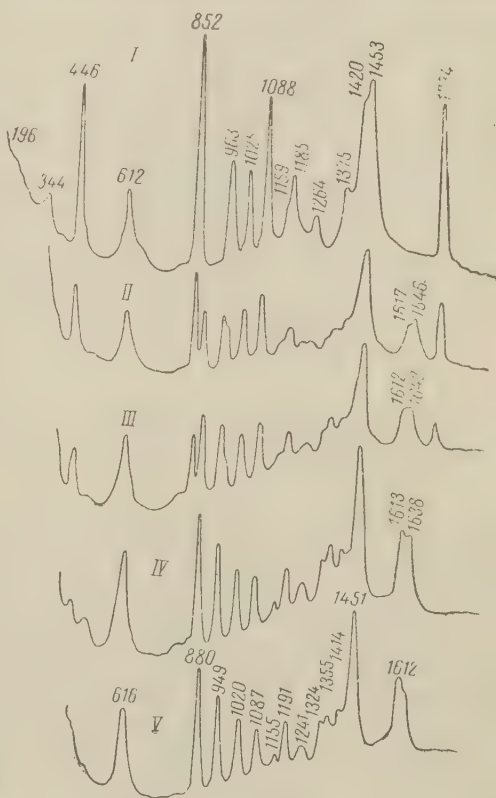


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния метилпропилова и его смесей с хлорным оловом: I — эфир; II — смесь 20 мол. % SnCl_4 ; III — 25 мол. % SnCl_4 ; IV — 33,3 мол. % SnCl_4 ; V — 50 мол. % SnCl_4

единение сложных эфиров к конденсирующим средствам происходит за счет алкоксильного кислорода, так как при этом должна расшатываться его связь с ацильной группой.

Нами проведено сравнение спектров комбинационного рассеяния одиннадцати сложных эфиров со спектрами их смесей с хлорным оловом в широком интервале концентраций.

На рис. 1—3 в качестве примера представлены спектры некоторых сложных эфиров и их смесей с хлорным оловом.

Из рассмотрения рис. 1 видно, что по мере прибавления хлорного олова к метилпропионату, т. е. при переходе от спектра I к спектру V, интенсивность частоты около 1730 см^{-1} , принадлежащей колебанию карбонильной группы, закономерно убывает (спектры II и III) и сходит на нет при составе смеси 33,3 мол. % SnCl_4 , отвечающей соединению $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOR}'$ (спектр IV). В растворах хлорного олова в метилпропионате вместо этой частоты (1730 см^{-1}) появляется новая расщепленная частота $1610\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации хлорного олова. Совершенно аналогичное изменение спектров наблюдается в растворах хлорного олова в метилформате (рис. 2) и в метилацетате (рис. 3).

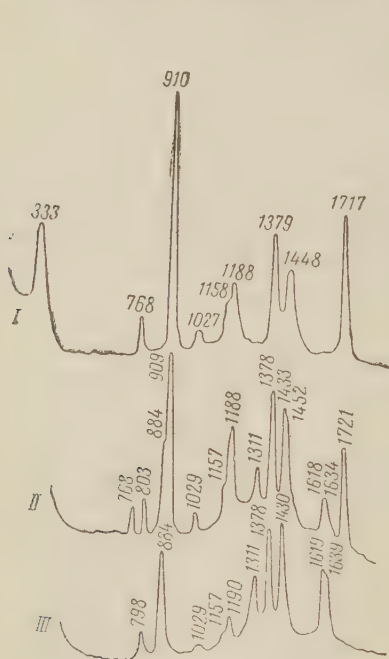


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния метилформата и его смесей с хлорным оловом: I — эфир; II — смесь 12 мол. % SnCl_4 ; III — 50 мол. % SnCl_4

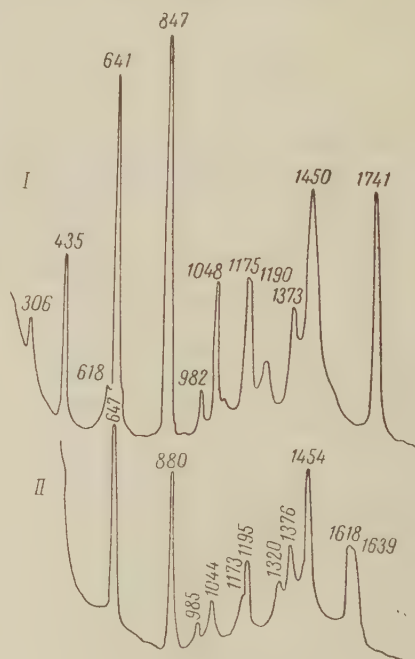
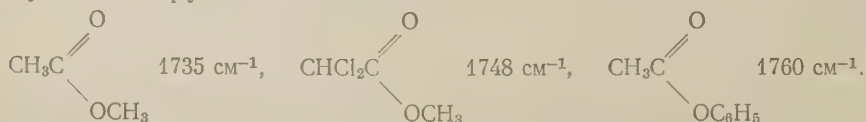


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния метилацетата и его смеси с хлорным оловом: I — эфир; II — 6,67 мол. % SnCl_4

Если учесть, что постепенное исчезновение частоты (1730 см^{-1}), относящейся к колебанию карбонильной группы свободных молекул эфира, наблюдаемое по мере увеличения концентрации хлорного олова, сопровождается увеличением интенсивности смещенной частоты, то можно заключить, что последняя принадлежит колебанию $\text{C}=\text{O}$ группы в комплексе. А это дает нам право утверждать, что присоединение хлорного олова к молекуле сложного эфира идет по месту карбонильного кислорода. Такой вывод можно подкрепить также следующим соображением. Если бы присоединение хлорного олова происходило по месту алкоксильного кислорода, то следовало ожидать повышения частоты $\text{C}=\text{O}$ группы, так как известно, что введение в молекулу сложного эфира акцепторных атомов и групп повышает частоту $\text{C}=\text{O}$ группы:



Между тем, на спектрах рис. 1—3 наблюдается понижение частоты $\text{C}=\text{O}$ группы. Это понижение одного порядка с понижением частоты $\text{C}=\text{O}$ группы 1358

в ацетоне (¹⁰), присоединение которого к хлорному олову за счет карбонильного кислорода не вызывает сомнения.

Таким образом, совокупность данных позволяет сделать заключение, что сложные эфиры присоединяются к хлорному олову за счет карбонильного кислорода. Быстров и Филимонов (⁹) на основании исследования инфракрасных спектров сложных эфиров с галогенидами металлов однозначно пришли к такому же выводу. Принимая во внимание, что присоединение $C=O$ группы к Sn^{4+} должно привести к изменению всей молекулы сложного эфира в силу взаимного влияния атомов в молекуле друг на друга, нам представлялось интересным проследить, насколько это возможно, изменение частот всех связей в молекуле эфира.

В спектрах смесей сложных эфиров с хлорным оловом наблюдается появление новой частоты в области 1320 см^{-1} . Рассмотрение литературных данных (^{8, 11, 12}) позволяет предположительно отнести ее преимущественно

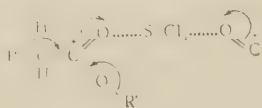
к валентному колебанию связи $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ O- \end{array}$, смещенной в сторону больших ча-

стот. В случае метилацетата (рис. 3) сказанное иллюстрируется значительным смещением частоты 1252 см^{-1} до 1320 см^{-1} . Повышение частоты в области 850 см^{-1} до 880 см^{-1} (рис. 1 и 3), которую в литературе (¹³) относят в ос-

новном к колебанию связи $C-C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, расположенной по соседству с карбониль-

ной группой, по всей вероятности, свидетельствует об ее упрочении. В спектре метилформиата (рис. 2) имеет место понижение частоты колебания связи $O-CH_3$ (^{12, 14}) от 910 см^{-1} до 884 см^{-1} . Наблюдаемое изменение частот колебаний связи в молекулах сложных эфиров под влиянием присоединения их к хлорному олову можно объяснить, по-видимому, общемолекулярным смещением электронных зарядов по связям (¹⁵).

Эти изменения в к.-р. спектрах дают возможность высказать предположение о строении комплексных соединений хлорного олова со сложными эфирами, которое можно иллюстрировать следующей схемой:

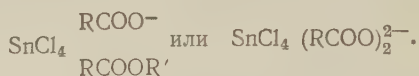


Такое распределение электронного облака в молекуле, в частности, должно увеличивать способность алифатического радикала алкоксильной группы к отрыву его в виде алкил-катиона R^+ , т. е. приводить к подкислению молекулы сложного эфира и к ее электролитической диссоциации. Однако алкил-катион не способен к длительному самостоятельному существованию в растворе и отщепляется лишь при наличии молекул, с которыми он может соединяться. Такими частицами, способными принять на себя алкил-катион, являются сами молекулы сложного эфира. Поэтому электролитическая диссоциация комплексных соединений $SnCl_4 \cdot 2RCOOR'$ с отщеплением алкил-катиона происходит в избытке молекул сложного эфира, причем образуются соединения состава $SnCl_4 \cdot 3RCOOR'$ и $SnCl_4 \cdot 4RCOOR'$ (^{16, 17}).

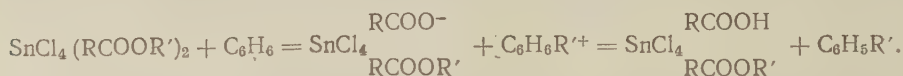
Проследим теперь за поведением новой расщепленной полосы $1610-1640\text{ см}^{-1}$ в растворах хлорного олова в сложных эфирах с изменением концентрации. На рис. 1 наглядно видно, что интенсивность высокочастотной компоненты полосы 1640 см^{-1} возрастает с увеличением концентрации сложного эфира (переход от спектра V к спектру II), где создаются условия, благоприятные для образования соединений $SnCl_4 \cdot 3RCOOR'$ и $SnCl_4 \cdot 4RCOOR'$, и имеет тенденцию к исчезновению при увеличении концентрации хлорного олова (переход от спектра II к V). С другой стороны, при увеличении кон-

центрации хлорного олова, т. е. в области концентраций, в которой существует преимущественно соединение $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOR}'$, наблюдается рост интенсивности компоненты полосы около 1610 см^{-1} (переход от спектра II к спектру V).

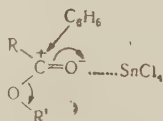
Такое поведение расщепленной полосы с изменением концентрации растворов наводит, естественно, на мысль об отнесении частоты около 1610 см^{-1} к колебанию $\text{C}=\text{O}$ в комплексном соединении $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOR}'$, а частоты около 1640 см^{-1} — к колебанию карбонильной группы в анионах



Возможность отрыва алкил-катиона R^+ в комплексе и взаимодействие его с ароматическими углеводородами предполагает ионный механизм реакции алкилирования последних:



С другой стороны, предложенное строение комплексного соединения допускает, что реакции ацилирования ароматических соединений сложными эфирами в присутствии хлорного олова идут через образование тройных комплексов:



Благодаря взаимодействию ацилируемого вещества (донора электронов) с положительным атомом углерода создается возможность динамического смещения электронов и разрыва $\text{C}-\text{OR}'$ -связи.

Институт химии
Академии наук КазССР

Поступило
30 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ваеуер, A. Villiger, Ber., 34, 2679, 3612 (1901); 35, 1261 (1902).
- ² P. Pfeiffer, O. Halperin, Zs. anorg. Chem., 87, 335 (1914). ³ В. В. Челинцев, ЖРФХО, 45, 884 (1913); 46, 889 (1914). ⁴ Н. С. Курнаков, С. И. Перельмутер, Ф. П. Канов, ЖРФХО, 48, 1658 (1916). ⁵ J. Kendall, J. Boock, J. Am. Chem. Soc., 38, 1712 (1916). ⁶ S. Searles, M. Memres, J. Am. Chem. Soc., 75, 71 (1953). ⁷ К. Б. Билялов, Канд. диссертация, Алма-Ата, 1954. ⁸ P. G. Pugañik, J. Chem., Phys., 26, 601 (1957). ⁹ Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов, ДАН, 131, 338 (1960). ¹⁰ В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, 3, 480 (1957). ¹¹ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957, стр. 138. ¹² J. K. Wilms-hurst, J. Mol. Spect., 1, 201 (1957). ¹³ H. C. Cheng, Zs. Phys. Chem., B24, 293 (1934). ¹⁴ В. Трумпу, Kongl. Norske Vidensk. Selk., 4, № 51, 194 (1931). ¹⁵ Г. В. Быков, Изв. АН СССР, сер. хим., 11, 1342 (1956). ¹⁶ Т. Сумарокова, Р. Омарова, ЖОХ, 29, 1430 (1959). ¹⁷ М. Усанович, В. Климов, Т. Сумарокова, ДАН, 113, 364 (1957).

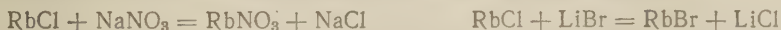
Н. С. ДОМБРОВСКАЯ, Н. В. ХАХЛОВА и Е. А. АЛЕКСЕЕВА

**ПЕРЕСЕЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО И НЕРАВНОВЕСНОГО ТЕТРАЭДРОВ
В СЕМЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO₃, SO₄**

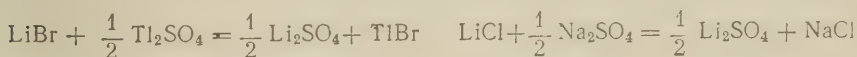
(Представлено академиком И. В. Тананасевым 16 XI 1960)

Реакции обмена во взаимных системах на диаграмме состава отражаются пересечением неравновесных элементов со стабильными секущими элементами ⁽¹⁾.

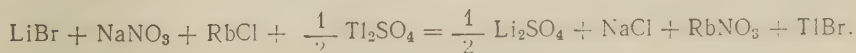
Диаграммой состава семерной взаимной системы из 16 солей служит шестимерный политоп ⁽²⁾. В сингулярной звезде системы Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO₃, SO₄ в центре куба, ориентирующего звезду, имеется базисный тетраэдр Li₂SO₄ — NaCl — RbNO₃ — TlBr, который является наиболее стабильным ⁽³⁾. Неравновесный тетраэдр данной системы отображает наиболее реакционноспособные соли, которые в результате реакции между собой образуют компоненты системы, изображаемой стабильным тетраэдром. Оба тетраэдра лежат в шестимерном пространстве диаграммы состава семерной системы и пересекаются по конверсионной прямой. Реакции обмена в семерной взаимной системе Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO₃, SO₄ могут быть представлены уравнениями для неравновесного тетраэдра:



для равновесного тетраэдра:



Просуммировав все уравнения и сократив на 4 получаем уравнение реакции обмена:



Кроме реакций обмена в системе проходят реакции комплексобразования, в результате чего наблюдается появление ряда двойных комплексных солей Li₂SO₄·Rb₂SO₄, 4Li₂SO₄·Rb₂SO₄, RbCl·2Li₂SO₄ и, возможно, других.

Стабильный тетраэдр системы исследован экспериментально (4). Представляло большой интерес экспериментальное изучение линии пересечения стабильного и неравновесного тетраэдров, исходя из компонентов обоих тетраэдров. На рис. 1 приведена диаграмма, на которой кружками изображены данные визуально-политермического метода, полученные из солей стабильного тетраэдра ($0,5\text{NaCl} + 0,5\text{RbNO}_3$) — $(0,5\frac{\text{Li}_2\text{SO}_4}{2} + 0,5\text{TlBr})$, а крестиками — неравновесного тетраэдра ($0,5\text{NaNO}_3 + 0,5\text{RbCl}$) — $(0,5\text{LiBr} + 0,5\frac{\text{Tl}_2\text{SO}_4}{2})$. Линия ликвидуса состоит из двух ветвей кристаллизации: NaCl и Li_2SO_4 . На кривой Li_2SO_4 имеется область расслаивания, которая начинается от 35 мол. % смеси $(0,5\frac{\text{Li}_2\text{SO}_4}{2} + 0,5\text{TlBr})$ или

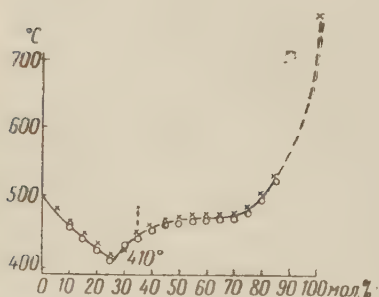


Рис. 1. Диаграмма плавкости для конверсионной прямой пересечения двух тетраэдров

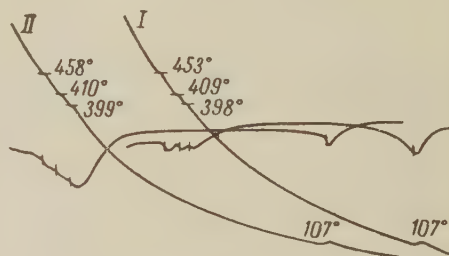


Рис. 2. Кривые охлаждения центральных точек конверсионной линии пересечения стабильного и неравновесного тетраэдров

$(0,5\text{LiBr} + 0,5\frac{\text{Tl}_2\text{SO}_4}{2})$ и простирается до 100% смеси. На ветви кристаллизации сульфата лития под областью расслаивания имеется плавный изгиб после которого температуры плавления смесей начинают быстро возрастать. Однако исследовать эту область более подробно не представляется возможным ввиду разложения нитратов и возгонки солей таллия при температуре выше 500° . Были записаны термограммы сплавов, отвечающих составам центральных точек линии пересечения, приготовленных из солей отвечающих вершинам стабильного и неравновесного тетраэдров (рис. 2). В табл. 1 приведены температуры остановок и соответствующие им фазы.

Как видно из данных табл. 1, термограммы совершенно идентичны. При остывании сплавов наблюдается четыре остановки: первая остановка при 453° отвечает выделению первых кристаллов Li_2SO_4 ; вторая — при 409° — совместному выделению Li_2SO_4 и NaCl ; третья остановка — при 391° —

Таблица 1

Тетраэдр	1 остановка		2 остановка		3 остановка		4 остановка	
	т-ра, °C	фазы	т-ра, °C	фазы	т-ра, °C	фазы	т-ра, °C	фазы
Стабильный	453	Li_2SO_4	409	Li_2SO_4 NaCl	398	Li_2SO_4 TlBr NaCl	107	Li_2SO_4 TlBr NaCl RbNO_3
Неравновесный	458	Li_2SO_4	410	Li_2SO_4 NaCl	399		107	

совместному выделению Li_2SO_4 , NaCl и TlBr и, наконец, при 107° наблюдается значительный эффект, отвечающий четверной эвтектике, где к первым трем фазам присоединяется RbNO_3 .

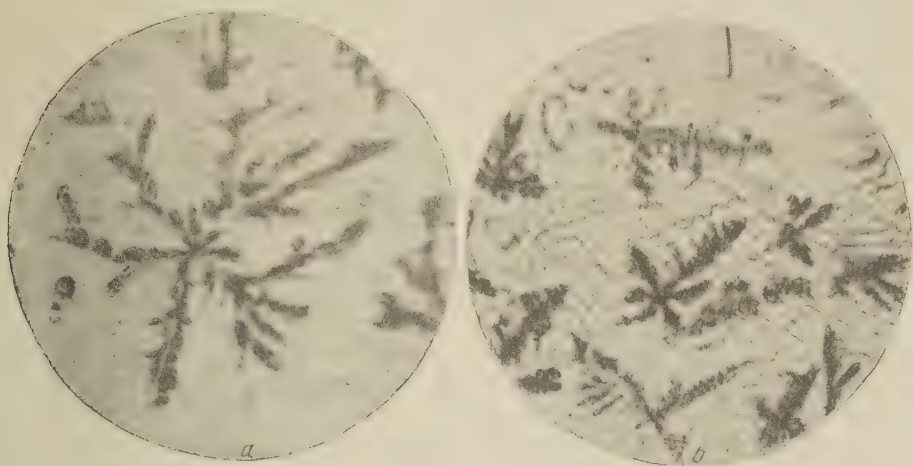


Рис. 3. Микроструктура сплавов, соответствующих центральной точке линии пересечения стабильного (а) и неравновесного (б) тетраэдров

На рис. 3а и б приведена микроструктура сплавов, имеющих состав центральных точек стабильного и неравновесного тетраэдров. Как видно, микроструктуры совершенно одинаковы.

Всесоюзный научно-исследовательский и
конструкторский институт
химического машиностроения

Поступило
14 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ЖНХ, 1, № 9, 2052 (1956).
² В. П. Радищев, Изв. сект. физ.-хим. анал., 14, 153 (1941). ³ Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ДАН, 127, № 5, 1019 (1959). ⁴ Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, Н. В. Хахлова, В. И. Посыпайкс, ДАН, 130, № 5 (1960).

Академик АН КиргССР И. Г. ДРУЖИНИН и А. АКБАЕВ

СИСТЕМА ИЗ АРСЕНАТОВ, КАРБОНАТОВ МЕДИ И НАТРИЯ

В предыдущих работах (^{1,2}) нами были опубликованы данные по исследованию водной системы из арсенатов, сульфатов меди и натрия. При взаимодействии этих солей установлено образование двойного гидратированного соединения — сульфатно-арсенатной меди. Наличие двойного соединения послужило поводом к выяснению поведения арсената меди с карбонатами, нитратами, хлоридами натрия, калия.

Настоящая работа посвящена изучению системы из арсената меди, карбоната натрия и воды. Для работы готовилась химически чистая мышьяково-кислая соль меди. Карбонат натрия для работы очищался перекристаллизацией.

Изучение производилось широко известным изотермическим методом в водном термостате при 50° с регулированием температуры воды $\pm 0,1^\circ$. Система из арсената меди и карбоната натрия в водной среде является взаимной (четверной), но, так как арсенат и карбонат меди труднорастворимы, а аналогичные соли натрия имеют высокую растворимость, изучаемую систему, допуская условность, можно рассматривать как простую тройную: арсенат меди — карбонат натрия — вода.

Равновесное состояние системы между жидкими и твердыми фазами устанавливалось относительно медленно, пробы в термостате выдерживались от двух до десяти суток, а в переходных точках в два раза больше. При составлении смеси в реакционный сосуд вначале загружались мышьяково-кислая медь (около 10—15 г) и карбонат натрия (2 г), которые обрабатывались водой. Затем при дальнейших исследованиях в смесь, каждый раз после отбора проб, добавлялось по 1—2 г карбоната натрия. Установление равновесия контролировалось химическим анализом; оно считалось установившимся тогда, когда последние два анализа показывали одно и то же или близкое содержание в растворе арсенат-иона. Однородность твердых фаз контролировалась под микроскопом. Пробы растворов и равновесных с ними твердых фаз отбирались одновременно.

В жидких и твердых фазах определялось содержание ионов: арсената, карбоната и меди. Арсенат-ион определялся йодометрически по методу Шахтахтинского (³). Карбонат-ион устанавливался широко известным кальце-метрическим методом. Содержание иона меди находилось весовым способом в виде окиси меди (CuO); натрий вычислялся по разности.

Полученные данные по исследованию растворимости системы арсенат меди — карбонат натрия — вода представлены в табл. 1. Растворимость арсената меди невысокая: она составляет всего 0,001%.

Растворимость карбоната натрия равна 32,16%. Предельная концентрация чистого арсената натрия при этой температуре достигает 49,06% (²). Как видно из табл. 1, при повышении концентрации карбоната натрия до 7,08% количество мышьяково-кислых солей меди и натрия в растворе увеличивается до 19,82%. Эти растворы находятся в равновесии с данным осадком — арсената меди.

В целях наиболее наглядного представления о характере изменения равновесного состояния растворов изучаемой системы нами была построена

Химический состав растворов и твердых фаз системы $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ — Na_2CO_3 — H_2O при 50°

№ п. п.	Жидкая фаза						Твердые осадки						Твердая фаза						
	в вес процентах						в процентах к сумме солей							в вес. процентах			в процентах к сумме солей		
	Na ₂ CO ₃	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	Na ₃ AsO ₄	CuCO ₃	сумма солей	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	Na ₃ AsO ₄	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	CuCO ₃	сумма солей		Na ₂ CO ₃	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	Na ₃ AsO ₄	CuCO ₃	CuCO ₃	
1	—	0,001	—	—	0,001	99,999	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
2	7,08	19,70	0,12	—	26,90	73,10	26,32	73,23	0,45	12,23	38,21	—	—	21,87	72,31	16,90	52,84	—	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O+CuCO ₃ (?)
3	13,05	5,31	10,75	—	29,11	70,89	44,83	18,24	36,93	9,33	8,79	—	—	31,75	49,87	18,71	17,63	—	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O+CuCO ₃ (?)
4	11,25	2,78	16,22	—	30,25	69,75	37,19	9,19	53,62	29,73	18,72	—	—	25,41	73,86	40,25	25,34	—	CuCO ₃ (?) + 0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
5	15,58	1,60	18,47	—	35,65	64,35	43,70	4,49	51,81	38,22	18,03	—	—	16,59	72,84	52,47	24,75	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
6	16,02	1,74	12,71	—	30,47	69,53	52,58	5,71	41,71	35,06	12,11	—	—	22,85	70,02	50,07	17,30	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
7	18,42	1,20	14,79	—	34,41	65,59	53,53	3,49	42,98	27,31	7,50	—	—	23,82	58,63	46,58	12,78	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
8	14,46	0,98	10,16	—	26,10	73,90	57,32	3,75	38,93	32,82	12,83	—	—	25,18	70,83	46,34	18,11	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
9	16,98	1,52	9,41	—	27,91	72,09	60,84	5,45	33,71	38,14	12,90	—	—	26,91	77,95	48,93	16,55	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
10	29,85	—	2,29	—	32,14	67,86	92,87	—	7,13	42,76	9,98	—	—	25,53	78,27	54,63	12,75	—	0,1Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·2CuCO ₃ ·1,5Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O
11	32,16	—	—	—	32,16	67,84	100	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O

диаграмма растворимости (рис. 1). Диаграмма состоит из двух равнобедренных треугольников, сложенных основаниями вместе по линии карбонат натрия — арсенат меди. Общий вид диаграммы представляет собой ромб. В верхнем треугольнике откладывались данные по растворимости солей. В треугольнике по вершинам поставлены соли арсенатов натрия и меди и карбоната натрия. Карбонат меди в верхнем треугольнике отсутствует, так как эта соль в воде практически нерастворима. В нижнем треугольнике изображены составы твердых фаз. По вершинам треугольника размещены арсенат меди, карбонаты натрия и меди.

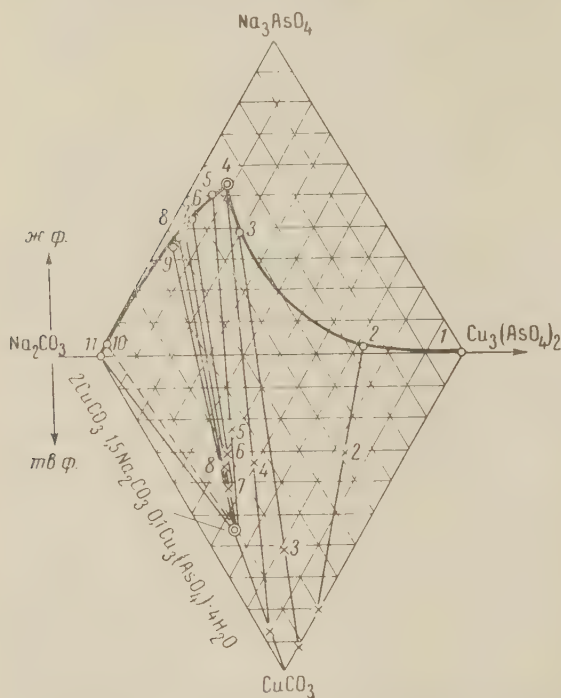


Рис. 1. Диаграмма растворимости арсенатов и карбонатов меди и натрия при 50°

Вследствие того, что арсенат натрия имеет высокую растворимость и в твердую фазу не выпадает, точка, указывающая на его наличие в донном осадке, на треугольнике состава твердых фаз отсутствует. Фигуративные точки равновесных растворов и твердых остатков на треугольнике состава наносились способом, предложенным Розебутом. Для этой цели содержание солей в растворе и твердом остатке пересчитывалось в процентах к сумме солей. Такой тип диаграммы является новым и строится впервые, и нам кажется, что он будет вполне уместен для характеристики взаимных систем,

когда компоненты имеют резко различающуюся растворимость, причем из взаимных пар одна или две соли почти нерастворимы.

Построенные по этому принципу диаграммы растворимости характеризуются кривой, состоящей из двух ветвей. Первая ветвь от точки 1 до 4 соответствует кристаллизации в твердую фазу четырехводного арсената меди. Гидратность арсената меди установлена с помощью химического анализа. Вода как составная часть выделяющихся твердых фаз на диаграмме не показана. Концентрация растворов по содержанию арсенатов меди и натрия колеблется от 0,001 до 19,82%. В переходной точке 4 сумма арсенатов составляет 19,00%. Прямолинейные лучи, связывающие фигуративные точки растворов и остатков, указывают на наличие смеси в твердых фазах из арсената и карбоната меди. Ветвь растворимости в этом интервале концентрации выражена кривой, обращенной выпуклостью к стороне арсенат меди — карбонат натрия. Точка 4 является переходной и характеризуется максимальным удалением от основания к вершине арсената натрия.

Состав раствора переходной точки характеризуется следующим содержанием солей: арсената меди 2,78%; карбоната натрия 11,25%; арсената натрия 16,22% и воды 69,75%. Вторая ветвь кривой растворимости, идущая от 4 до 10 точки, отвечает кристаллизации тройной соли, содержащей карбонаты меди, натрия и арсенат меди.

Эта новая соль выделяется в виде хорошо оформленных кристаллов имеющих отчетливо выраженный габитус гексагональной сингонии. Под микроскопом кристаллы просматриваются в виде шестигранных пластинок

или невысоких бипирамид. Согласно данным диаграммы растворимости, новая соль характеризуется следующим содержанием основных компонентов: карбоната меди 47,07%; карбоната натрия 30,28%; арсената меди 8,92%; воды 13,73%. Эти теоретические данные по составу тройной соли нами неоднократно подтверждены химическим анализом. При анализе соли был найден следующий состав соли: карбоната меди 47,42%, карбоната натрия 29,46%, арсената меди 8,72%, воды 14,40%, что близко совпадает с теоретическими расчетами.

На основании полученных опытных данных нами было рассчитано для этой соли молекулярное соотношение основных компонентов, которое выражается следующей химической формулой: $20\text{CuCO}_3 \cdot 15\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$.

В целях наиболее удобного выражения соли коэффициенты составляющих ее компонентов могут быть уменьшены в десять раз, и формула примет следующий вид: $0,1 \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{CuCO}_3 \cdot 1,5 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Нанесенный на физико-химическую диаграмму состав тройной соли является безводным: арсената меди 10,34%, карбоната натрия 35,11%, карбоната меди 54,55% (рис. 1).

Прямолинейные лучи, связывающие фигуративные точки растворов (от 5 до 16) и твердых остатков, пересекаются на диаграмме в одной точке. Такое закономерное пересечение прямолинейных лучей позволяет предположить, что в системе образуется новая твердая фаза в виде тройной соли постоянного состава. Ветвь карбоната натрия на диаграмме почти совершенно отсутствует ввиду образования труднорастворимой в воде тройной соли. Установленная впервые тройная гидратная соль из арсената меди и карбонатов меди и натрия может найти и практическое применение. Эту новую соль, по нашему предложению, испытали в Киргизском научно-исследовательском институте животноводства как лечебное средство для домашних животных. Н. Е. Шкодиным и Д. К. Тесленниковым было установлено, что данный препарат является эффективным средством при лечении овец, пораженных мониезиозом (ленточные глисты).

Испытание тройной соли как лечебного препарата продолжается.

Институт неорганической и физической химии
Академии наук КиргССР

Поступило
14 XII 196

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Акбаев, Тр. молодых научных работников Акад. наук КиргССР, 1958, стр. 99. ² И. Г. Дружинин, А. Акбаев, Тез. докл. на 9 научн. конф. Кирг. гос. унив., 1960, стр. 63. ³ Г. Б. Шахтахтинский, П. Д. Эфендиев, ЖАХ, 3, в. 4, 243 (1951).

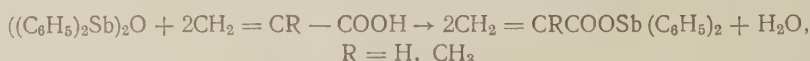
Член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН и Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ АКРИЛАТОВ И МЕТАКРИЛАТОВ

За последнее время были синтезированы производные акриловой и метакриловой кислот, содержащие в своем составе атомы ртути (¹), свинца (^{1,2}), олова (³⁻⁵), германия (⁶). В продолжение этих исследований нами были впервые синтезированы сурьмяноорганические производные акриловой и метакриловой кислот.

Были синтезированы: дифенилстибинакрилат $\text{CH}_2 = \text{CHCOOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и дифенилстибинметакрилат $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Синтез непредельных сурьмяноорганических соединений осуществлялся взаимодействием дифенилстибиноксида и акриловой (метакриловой) кислоты в растворе метанола, по уравнению:



Вещества эти — бесцветные, кристаллические соединения, растворимые в органических растворителях. Они легко полимеризируются в блоке и в растворе, а также образуют сополимеры с различными винильными мономерами.

Экспериментальная часть *

Дифенилхлорстибин получали взаимодействием тетрафенилолова с треххлористой сурьмой, превращали в соответствующий ацетат, который переводили в дифенилстибиноксид с т. пл. 78° (⁷).

Дифенилстибинакрилат получали следующим путем. К нагретому до кипения раствору 5,7 г (0,01 моля) дифенилстибиноксида в 50 мл метанола приливали раствор 2,1 г (0,03 моля) акриловой кислоты в 15 мл метанола; реакционную смесь нагревали на водяной бане 1 час. После удаления метанола остаток обрабатывали *n*-гексаном, и из раствора при охлаждении выпадал кристаллический осадок. После двукратной перекристаллизации из *n*-гексана получали бесцветные кристаллы с т. пл. 115—117°. Выход 5,1 г (74% от теории).

Найдено %: С 51,80; 52,12; Н 4,24; 4,26; Sb 35,00; 35,43
 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$. Вычислено %: С 51,87 Н 3,74; Sb 35,15

Дифенилстибинметакрилат получали аналогичным путем, беря на 5,7 г (0,01 моля) дифенилстибиноксида 2,6 г (0,03 моля) метакриловой кислоты. Получено 5,5 г бесцветных кристаллов после двукратной перекристаллизации из *n*-гексана, т. пл. 113—115°.

Найдено %: С 53,47; 53,14; Н 4,81; 4,75; Sb 33,80; 33,57
 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2$. Вычислено %: С 53,18; Н 4,15; Sb 33,79

* При участии С. В. Троицкого.

Дифенилстибинакрилат и метакрилат раздражающе действуют на верхние дыхательные пути, вызывая чихание.

Полученные мономеры легко полимеризуются в блоке и в растворе (толуола) при нагревании в присутствии динитрила азонзомасляной кислоты (как инициатора).

Полученные полимеры нерастворимы в органических растворителях и обладают высокой температурой размягчения. Легко сополимеризуются с метилметакрилатом и стиролом, образуя твердые бесцветные термопластичные массы.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., **2**, 1639 (1960). ² Д. А. Кочкин, ДАН, **135**, 857 (1960). ³ J. Montegrosso, T. Andrews, L. Marinelli, J. Polym. Sci., **32**, 523 (1958).
⁴ М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, ДАН, **125**, 1263 (1959).
⁵ Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелеви др., Высокомолек. соед., **1**, 482 (1959).
⁶ Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Н. В. Климентова, Высокомолек. соед., **2**, 563 (1960). ⁷ H. Schmidt, Lieb. Ann. Chem., **421**, 235 (1920).

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ, Н. С. КОЧЕТКОВА, С. Л. СОСИН,
Р. Б. МАТЕРИКОВА, Т. Н. БОЛОТНИКОВА, В. М. ЧИБРИКИН
и Н. М. БАЖИН

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИКО-МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕРРОЦЕНОВ

В настоящей работе при исследовании магнитных свойств различных типов производных ферроцена: полиферроцениленов, полидиизопропилферроцена, полиметано- и полиэтанополиферроценов были обнаружены их необычные магнитные свойства. Каждый из этих типов производных ферроцена был синтезирован следующим образом.

А. Реакция полирекомбинации ^(1,2). 1 моль ферроцена (или соответственно, его диизопропильный гомолог) обрабатывался 1—2 молями перекиси третичного бутила при 200° в атмосфере азота. Образование полиферроценилена (и, соответственно, полиизопропилферроцена), по-видимому, может быть представлено таким образом, что возникающие при распаде перекиси третичные буюксильные и метильные радикалы отрывают водород от ферроцена (или α -водород изопропильного заместителя ферроцена) и получившиеся при этом радикалы рекомбинируют с образованием линейного полиферроценилена (и, соответственно, полидиизопропилферроцена). Одновременно с линейным, легко растворимым в бензоле полиферроценом, получается нерастворимый полимер (образцы №№ 5—6), обладающий, по-видимому, двух- или трехмерно сшитой структурой. Обе эти полимерные формы ферроцена разделялись обработкой реакционной массы бензолом. Линейный полимер выделялся из бензольного раствора двукратным пересаживанием метанолом. После отгонки из фильтрата бензола и метанола оставалась смесь не вступившего в реакцию ферроцена и низкомолекулярных продуктов, из которой ферроцен выделялся возгонкой в вакууме. Конверсия ферроцена в высокомолекулярные продукты достигала 25%. Их состав и строение подтверждены данными элементарного анализа и и.к. спектров, в которых имеются полосы поглощения в области 1000—1100 см^{-1} , характерные для свободного циклопентадиенильного кольца. Полученные полимеры представляют собой порошки темно-красного цвета, образцы полидиизопропилферроцена — светло-желтые. Растворимые полиферроценилены (образцы №№ 1—4) получены с молекулярным весом от 370 до 7000 и температурой размягчения 290—300°. Определение молекулярного веса образцов №№ 1—3 в бензоле криоскопически, образцов №№ 4, 7 — эбуллиоскопически. Нерастворимый полиферроцен (№№ 5, 6) размягчается около 400°, что свидетельствует, по-видимому, о сравнительно редких сшивках между цепями.

Б. Полиалкиленирование ферроцена хлористым метиленом и 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия. К 40 г ферроцена в 250 мл сухого дигалонидоалкана добавлялся постепенно раствор 20 г безводного хлористого алюминия в 50 мл сухого дигалонидоалкана. Смесь при непрерывном переме-

шивании выдерживалась при температуре кипения растворителя в течение 6 час. На следующий день добавлялся раствор 10 г безводного хлористого алюминия в 25 мл дигалондалкана. Нагревание при температуре кипения растворителя и перемешивание продолжалось еще 6 час. Затем смесь разлагалась льдом и 10% соляной кислотой, обрабатывалась сульфитом натрия, раствор дигалондалкана отделялся, остаток экстрагировался эфиром и бензолом. Все растворы промывались 5% раствором соды, водой, высушивались над прокаленным хлористым кальцием. После удаления растворителей сухой остаток экстрагировался в аппарате Сокслета метиловым спиртом до стекания бесцветного раствора. Из раствора возвращен ферроцен. Остаток в гильзе аппарата Сокслета содержит полиалканоферроцены, которые различаются по растворимости в эфире и бензоле. Молекулярные веса (бензол, криоскопия) полученных полимеров приведены в табл. 1. Все продукты хо-

Таблица 1

Полиферроценилены и полиалканополиферроцены

№№ п.п.	Вещество	Молекулярный вес	g фак- тор	Ширина ли- ний (эрт.)		Число N		Сигнал э. п. р. в растворе
				при 300° K	при 78° K	на 1 г	на 1 звено	
1	Линейный полиферроце- нилен	370				сигнала нет		
2	То же	1000	2,00	150	300	$9,8 \cdot 10^{21}$	3	нет
3	» »	2500	2,00	120	300	$8,9 \cdot 10^{21}$	2,7	есть
4	» »	7000	2,00	120		$1,9 \cdot 10^{21}$	0,6	есть
5	Полиферроценилен нерас- творимый		2,00	160	530	$3,9 \cdot 10^{22}$	12,3	
6	То же		2,00	150	460	$4,5 \cdot 10^{21}$	1,4	
7	Полидиизпропилферро- цен линейный	8000	—	—		сигнала нет		—
8	Полидиизпропилферро- цен нерастворимый		—	—		сигнала нет		—
9	Продукты конденсации ферроцена с ди-1,2-хлор- этаном	500	—	—		сигнала нет		—
10	То же	2300	2,00	6,4	7,5	$5,4 \cdot 10^{17}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	нет
11	» »	1000	2,00	6,4	7,5	$1 \cdot 10^{18}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	нет
12	Продукты конденсации ферроцена с хлористым метиленом	1000	—	—		сигнала нет		—
13	То же	2000	2,00	6,4	7,5	$5,6 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	есть
14	Катион ферриция	186	2,00	420	600			есть

рошо растворимы в бензоле, имеют температуру разложения около 115—120°. Соединение № 9 очищено пересаживанием из эфира метанолом. Получен светло-желтый порошок, выход 9,5% на вступивший в реакцию ферроцен. Полимер № 10 пересаживается из бензола *n*-гептаном, выход 2%, светло-желтый порошок. Полимер № 11 пересаживается из бензола метанолом, темный серо-коричневый цвет, выход 2,65%. Все порошки аморфны.

По анализу веществ №№ 10, 11 близки к пентагетаноферроцену № 9⁽³⁾ и, возможно, представляют две и четыре подобных ему молекулы, спаянных этановыми мостами. Структура веществ № 12 и № 13 изучается. Согласно анализу на два остатка ферроцена в молекуле полимера № 12 и № 13 имеется 4—5 метиленов. Все вещества не содержат галоида. И.к. спектры соединений №№ 9—13 имеют частоты в области 1000—1100 см⁻¹.

Исследование спектров э. п. р. показало, что полиферроценилены, обладающие π -сопряжением между ферроценовыми звеньями, так же

как и полиароматические углеводороды (⁵), дают сигнал э. п. р. (см. табл. 1) *.

Из табл. 1 видно, что сигнал э. п. р. дают также полимеры, в которых ферроценовые звенья разделены группой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (⁴). В этой связи интересно отметить, что при исследовании аниона дибензила (⁶) было обнаружено, что группа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ не препятствует делокализации неспаренного электрона между обоими фенильными кольцами. В описываемых нами веществах, дающих сигнал э. п. р., сигнал тем меньше, чем меньше число ферроценовых звеньев. В полидиизопропилферроценах этот сигнал в пределах точности измерений исчезает.

Полимеры с малым молекулярным весом не дают сигнала э. п. р. в растворе (бензол) и дают его в твердом состоянии. Этот результат так же, как и

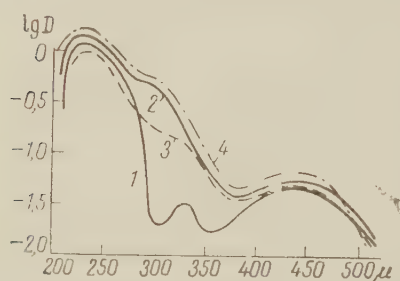


Рис. 1. Спектры поглощения *n*-октановых растворов. 1 — ферроцен, 2 — полиферроценилен с мол. весом 1000, 3 — полидиизопропилферроцен, 4 — спектр поглощения ферроцена в CCl_4 (7)

в случае полиароматических углеводородов (⁵), может быть объяснен тем, что в твердом состоянии межмолекулярные взаимодействия приводят к возникновению сопряжения между соседними полимерными молекулами, что в свою очередь приводит к появлению сигнала э. п. р.

Все полимеры, в которых наблюдается этот сигнал, дают одиночную симметричную линию э. п. р. лоренцевой формы. Полиферроценилен, полученный реакцией полирекомбинации, дает широкую линию э. п. р. от 120 до 160 эрст., причем ширина линии зависит от строения полимера. При понижении температуры измерения линия уширяется, наиболее сильно ширина линии меняется у низкомолекулярных полимеров. Полиалканоферроцены дают сравнительно узкую линию э. п. р. шириной 6,4 эрст., ширина которой слабо зависит от температуры. *g*-Фактор всех описываемых веществ, дающих э. п. р., одинаков и равен 2,00.

Определение концентрации неспаренных электронов обычно производится путем сравнения исследуемого сигнала со стандартом, в качестве которого используются разбавленные парамагнетики. Однако в данном случае природа сигнала не ясна и мы не можем считать, что полученные указанным выше способом числа неспаренных электронов соответствуют их истинному числу. Тем не менее, эта величина может служить некоторой характеристикой магнитных свойств системы. Из табл. 1 видно, что для отдельных фракций полиферроцениленов с различным молекулярным весом (см. №№ 2, 3, 4) «число неспаренных электронов» (*N*) на звено имеет различную величину. В нерастворимом полиферроценилене (см. № 5) «число неспаренных электронов» на звено достигает аномально большой величины. По-видимому, это связано с каким-то коллективным эффектом ферромагнитного типа.

При изучении у.-ф. спектров полиферроцениленов, растворенных в *n*-октане, было обнаружено, что спектры полиферроцениленов, дающих сигнал э. п. р. в твердом состоянии, и полиферроцениленов, не имеющих сигнала э. п. р. в твердом состоянии, отличны друг от друга. В случае полиферроцениленов, дающих сигнал э. п. р., у.-ф. спектр полностью совпадает с у.-ф. спектром ферроцена, растворенного в CCl_4 , в котором, как это было показано (⁷), имеет место перенос заряда с образованием ионной пары $\text{Fer}^+\text{CCl}_4^-$, а в случае полиферроцениленов, не имеющих сигнала э. п. р., у.-ф.

* Наличие сигнала э. п. р. в исследованных системах нельзя объяснить присутствием соответствующего количества окисленной формы катиона феррициния. Это следует как из метода синтеза (окисленные продукты нерастворимы в эфире и бензоле), так и из сопоставления полученных данных (см. табл. 1) с результатами исследования э. п. р. спектров катиона феррициния.

спектр близок к спектру ферроцена, снятого в нейтральном растворителе (*n*-октане), т. е. в условиях, когда перенос заряда отсутствует.

Л. А. Блюменфельдом, А. А. Берлиным и др. недавно ⁽³⁾ при исследовании полинуклеотидов и полиароматических углеводов были обнаружены магнитные свойства, необычные для органических соединений; далее в работе ⁽⁸⁾ было предположено, что аномальные магнитные свойства ряда упорядоченных органических макромолекулярных структур, названные авторами «псевдоферромагнетизмом», связаны с образованием внутримолекулярных (или межмолекулярных) комплексов с переносом заряда между валентнонасыщенными частицами. Коллективное взаимодействие между возникающими при этом неспаренными электронами и приводит к появлению аномальных магнитных свойств. Изложенные выше результаты по у.-ф. спектрам могут, в известной степени, рассматриваться как подтверждающие это предположение.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Лобанова, ДАН, **132**, 36, (1960). ² В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соедин., **1**, 937 (1959). ³ А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **126**н № 2, 307 (1959). ⁴ А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, **136**, № 5 (1961). ⁵ Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин и др., Журн. структурн. хим., **1**, № 1, 103 (1960). ⁶ В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, ДАН, **129**, № 5, 1082 (1959). ⁷ J. C. D. Waind, Trans. Farad. Soc., **53**, 894 (1957). ⁸ Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, ДАН, **133**, 1451 (1960).

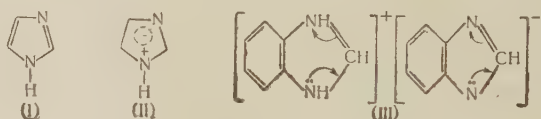
О. А. ОСИПОВ, А. М. СИМОНОВ, В. И. МИНКИН и А. Д. ГАРНОВСКИЙ
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИМИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 14 XII 1960)

Классическая формула строения имидазола (I) не объясняет больших величин дипольных моментов его производных, которые, по данным ряда авторов, варьируют в пределах 3,6—6,2 D. Хюккель, Датов и Зиммерсбах⁽¹⁾ определили дипольные моменты имидазола и 4-метилимидазола в неполярных растворителях и приписали им значения 6,2—4,8 D. Авторы пришли к выводу, что строение имидазола соответствует структуре биполярного иона (II), положительный центр которого сосредоточен на иммониевом азоте, а отрицательный в результате рассредоточения заряда по кольцу находится в центре пятичленного цикла. Рассчитанный дипольный момент такой структуры равен 5,5 D и удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Однако намного более низкое значение дипольного момента N-метилимидазола (3,6—3,8 D), данные Йенсена и Фридигера⁽²⁾ по определению дипольных моментов имидазола (3,84 D) и бензимидазола (3,98 D), Сыркина и Шотт-Львовой⁽³⁾ (4,08 D), а также расчеты по методу молекулярных орбит⁽⁴⁾ плохо согласуются с амфионной структурой имидазола.

Оригинальная трактовка строения производных бензимидазола в растворах была предложена Л. С. Эфросом и Б. А. Порай-Кошицем⁽⁵⁾, предполагавшими возможность образования межмолекулярных ионных соединений (III)



В связи с изложенным представлялось интересным проверить данные различных авторов⁽¹⁻³⁾ по дипольным моментам и обсудить некоторые вопросы тонкого химического строения имидазола и его производных.

В наших опытах измерялась диэлектрическая проницаемость диоксано-вых растворов методом резонанса в сочетании с методом замещения при 25° и концентрации имидазолов от 0,002 до 0,02 молярной доли. Электронная поляризация рассчитывалась по сумме рефракций связей, атомная поляризация не учитывалась. Подробная методика измерений описана ранее⁽⁶⁾.

Табл. 1 содержит полученные данные о дипольных моментах ряда производных имидазола, а также N, N'-дифенилформамида (IV).

Данные табл. 1 показывают, что величина дипольного момента имидазольного кольца определяет значения моментов его производных, содержащих малополярные заместители. При этом характер карбоциклических ядер, конденсированных с имидазольным, не оказывает существенного влияния

на значение момента, которому, по нашим измерениям и данным других авторов (^{2, 3}), может быть приписана величина примерно 4 D. Это значение характеризует полярность имидазольного цикла в целом и не определяется моментом —NH—CH=N—группировки, о чем свидетельствует величина 2,20 D, полученная нами для дипольного момента N, N'-дифенилформамидина (IV), хорошо совпадающая с рассчитанной по векторной аддитивной схеме.

Таблица 1

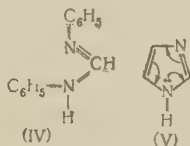
№№ п.п.	Вещество	P_{∞} , см ²	$P_{эл}$, см ²	μ , D
1	Имидазол	349,0	17,95	3,99
2	4,5-Дифенилимидазол	438,9	66,20	4,34
3	N-этил-4,5-дифенилимидазол	427,0	75,69	4,11
4	Бензимидазол	374,2	34,74	4,03
5	N-метилбензимидазол	380,4	39,58	4,04
6	5, 6, 7, 8-Тетрагидробензимидазол	354,8	34,48	3,98
7	Нафто-(1,2)-имидазол	398,4	51,53	4,12
8	3-Метилнафто-(1,2)-имидазол	360,3	56,37	3,86
9	1-Этилнафто-(1,2)-имидазол	394,4	61,02	4,04
10	N-этилфенантрено-(9, 10)-имидазол	424,0	77,81	4,11
11	5 (6)-Нитробензимидазол	765,1	40,43	5,95
12	N, N'-Дифенилформамидин	160,3	60,93	2,20

Наблюдаемые значения дипольных моментов производных имидазола не согласуются с предположениями о полной ионизации имидазольного кольца (II), а также противоречат представлениям о существовании кислотно-основного взаимодействия, приводящего к образованию межмолекулярного ионного соединения (III).

Дипольные моменты соединений типа (III) являются величинами порядка 14—19 D (⁷). Кроме того, при подобном строении производных имидазола и бензимидазола следовало бы ожидать больших различий между моментами неалкилированных и алкилированных соединений, так как последние, не имея подвижного водорода, не способны к такому солеобразованию. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что дипольные моменты алкилированных и неалкилированных производных имидазола почти совпадают.

Таким образом, ни классическая формула строения имидазола (I), ни структура внутренней соли (II) или межмолекулярного ионного соединения (III) не объясняют значений дипольных моментов производных имидазола. Аномально большие величины моментов имидазола и 4-метилимидазола, приведенные Хюккелем (^{1, 8}), могут быть, по-видимому, отнесены за счет того, что в указанных работах производились измерения слишком концентрированных растворов, вследствие чего не удалось избежать наложения эффекта ассоциации.

Отклонение экспериментально найденных значений дипольных моментов от аддитивных величин объясняется поляризацией имидазольного кольца в направлении C : N-связи (V), однако степень поляризации далека от образования ионной структуры.



Направление момента имидазольного кольца может быть определено из значений дипольных моментов 5-(6)-нитробензимидазола (5,95 D), имидазоль-

ного цикла и нитрогруппы (3,95 D). Угол θ между направлениями момента нитрогруппы и имидазольного цикла составляет

$$\theta = \text{Arc cos} \frac{\mu^2 - \mu_{\text{NO}_2}^2 - \mu_{\text{им}}^2}{2\mu_{\text{NO}_2}\mu_{\text{им}}} = 9^\circ.$$

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
12 XII 1960

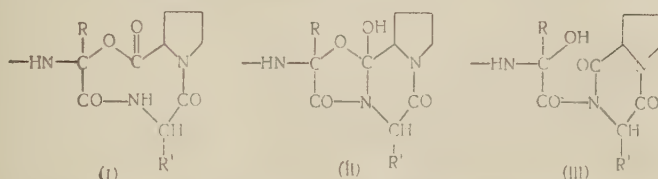
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Hückel, J. Datow, E. Simmersbach, Zs. phys. Chem., **86A**, 129 (1940). ² K. A. Jensen, A. Friediger, Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys., **20**, 1 (1943). ³ Ya. K. Syrkín, E. Shott-Lvova, Acta physicochim. URSS, **20**, 397 (1945). ⁴ L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick, L. C. Sutton, Trans. Farad. Soc., **47**, 113 (1951). ⁵ А. С. Эфрос, Б. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, **28**, 697 (1951). ⁶ О. А. Осипов, ЖОХ, **26**, 322 (1956). ⁷ J. A. Geddes, C. A. Craus, Trans. Farad. Soc., **32**, 585 (1936). ⁸ W. Hückel, W. Jahnentz, Ber., **74**, 652 (1941).

Г. А. РАВДЕЛЬ, Н. А. КРИТ, Л. А. ЩУКИНА и академик М. М. ШЕМЯКИН

ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ПЕПТИДНОЙ ЧАСТИ ЭРГОАЛКАЛОИДОВ *

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению химии эргоалкалоидов, строение пептидной части этих соединений нельзя считать доказанным. Установлено, что пептидная часть молекул эргоалкалоидов представляет собой трипептид, в котором С-концевой аминокислотой всегда является пролин, а N-концевой аминокислотой — одна из двух α -окси- α -аминокислот, а именно α -оксиаланин или α -оксивалин. Этот трипептид замкнут в цикл, для которого предложено две структуры: циклодепсипептидная (I) ⁽¹⁾ и циклольная (II) ⁽²⁾. Кроме того, по нашему мнению, можно рассматривать как равновероятную и структуру (III), в которой дикетопиперазин ацилирован остатком оксиаминокислоты. Однако следует признать, что ни одна из этих структур пока не может полностью объяснить всех превращений, происходящих с молекулой эргоалкалоидов в различных условиях. Не исключено также, что эти три формы способны к взаимопревращениям. В частности, на возможность перехода циклодепсипептидной формы (I) в циклольную (II) путем трансаннулярного взаимодействия сложной эфирной и амидной групп указывали еще в 1955 г. Козн и Виткоп ⁽³⁾. В то же время Гроб и Мейер ⁽⁴⁾ рассматривают структуру (III) как промежуточно возникающую из циклольной структуры (II) при термическом расщеплении молекул эргоалкалоидов.



Одним из путей решения вопроса о строении пептидной части эргоалкалоидов может быть синтез их пептидного фрагмента, а также изучение на модельных соединениях возможности таутомерных или изомерных превращений типа $(I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III)$. В связи с этим нами был синтезирован трипептид, в котором воспроизведена последовательность аминокислотных остатков эрготамина — N-бензоил- α -бензилоксиаланилфенилаланилпролин, а также его аналог — N-бензоил- α -бензилоксиглицилфенилаланилпролин.

Принципиальная возможность синтеза пептидов, содержащих в качестве N-концевых аминокислот остатки N-ацил- α -окси- (или α -алкокси)- α -аминокислот была нами установлена ранее ⁽⁵⁾, причем для создания пептидных связей были использованы оксазолоновый метод и метод активированных эфиров. В дальнейшем мы нашли, что такие пептиды могут быть с успехом получены и карбодиимидным методом, причем применение более устойчивых α -алкокси-N-ациламинокислот дает более высокие выходы сложных эфиров пептидов, а превращение последних в кислоты, в отличие от эфиров пептидов со свободной α -оксигруппой, может быть осуществлено щелочным гидролизом.

Эти данные побудили нас избрать в качестве исходных веществ в настоящей работе N-бензоил- α -бензилоксиаминокислоты, что создает возможность

* Предварительные результаты этих исследований были доложены в 1958 г. на I-м пептидном симпозиуме в Праге и в 1960 г. на 3-м пептидном симпозиуме в Базеле

Таблица I

Свойства и данные анализа полученных пептидов

Соед.	R	R'	Т. пл., °C	Кристаллизация	Выход, %	[α] _D ²⁰ в EtOH	Вычислено, %				Найдено, %				М. в. (титрование)
							C	H	N		C	H	N		
Дипептиды типа C ₄ H ₇ CH ₂ OC(R)CONHCH ₂ COOR'															
C ₄ H ₇ CONH C ₄ H ₇ CH ₂															
VIII	H	C ₂ H ₅	88—91	Иглы из EtOH	79		69,43	5,59	6,08		69,50	5,62	6,27	444	
X	H	CH ₃	141—144	Иглы из AcOEt	84		70,42	6,10	6,08		70,23	6,18	6,14	432	
IX	CH ₃	CH ₃	154—156	Иглы из EtOH	91								6,43	446	
XI	CH ₃	H		Аморфное	76		69,93	5,87	6,27		70,21	6,07	6,14	435	
VIIIA	H	CH ₃	143—144	Иглы из EtOH	45	—35	69,43	5,59	6,47		69,44	5,71	6,42	446	
XA	H	H	173—175	Пластинки из EtOH	93	—9					70,15	6,20	6,32	437	
VIIIB	H	CH ₃		Аморфное	13	+20	69,93	5,87	6,27						
XB	H	H		Аморфное	80	+36			6,47		70,36	6,18	6,10	437	
IXA	CH ₃	CH ₃	140—141	Иглы из EtOH	46	—6**	70,42	6,10	6,08		70,27	6,17	6,64	440	
XIA	CH ₃	H		Аморфное	95	+5,5	69,93	5,87	6,27		69,66	6,11	5,92	446	
IXB	CH ₃	CH ₃	140—141*	Призмы из EtOH	34	—88**	70,42	6,10	6,08		70,76	6,11	5,92	446	
XIB	CH ₃	H	95—97	Призмы из 30% EtOH	80	—147	69,93	5,87	6,27		69,49	5,92	6,22	446	
Трипептиды типа C ₄ H ₇ CH ₂ OC(R)CONHCH ₂ CONHCH ₂ CONHCH ₂ COOR'															
C ₄ H ₇ CONH C ₄ H ₇ CH ₂ C ₄ H ₇ CH ₂															
XIV	H	CH ₃		Масло	13***		68,03	5,90	7,93		67,94	5,98	7,91	544	
XVI	H	H	176—180	Иглы из AcOEt + EtOH	87		68,92	6,33	7,54		69,16	6,42	7,59	536	
XV	CH ₃	CH ₃	157—159	Призмы из EtOH	41				7,73				7,92	543	
XVII	CH ₃	H		Аморфное	90										
XIVA	H	CH ₃		Аморфное	49	—58	68,03	5,90	7,93		68,09	6,18	7,75	529	
XVIA	H	H		Аморфное	51	—30**	68,92	6,33	7,54		69,10	6,35	7,67	540	
XVA	CH ₃	CH ₃	143—145	Иглы из EtOH	85	+26			7,54				7,75	540	
XVB	CH ₃	CH ₃		Аморфное					7,54				7,75	540	

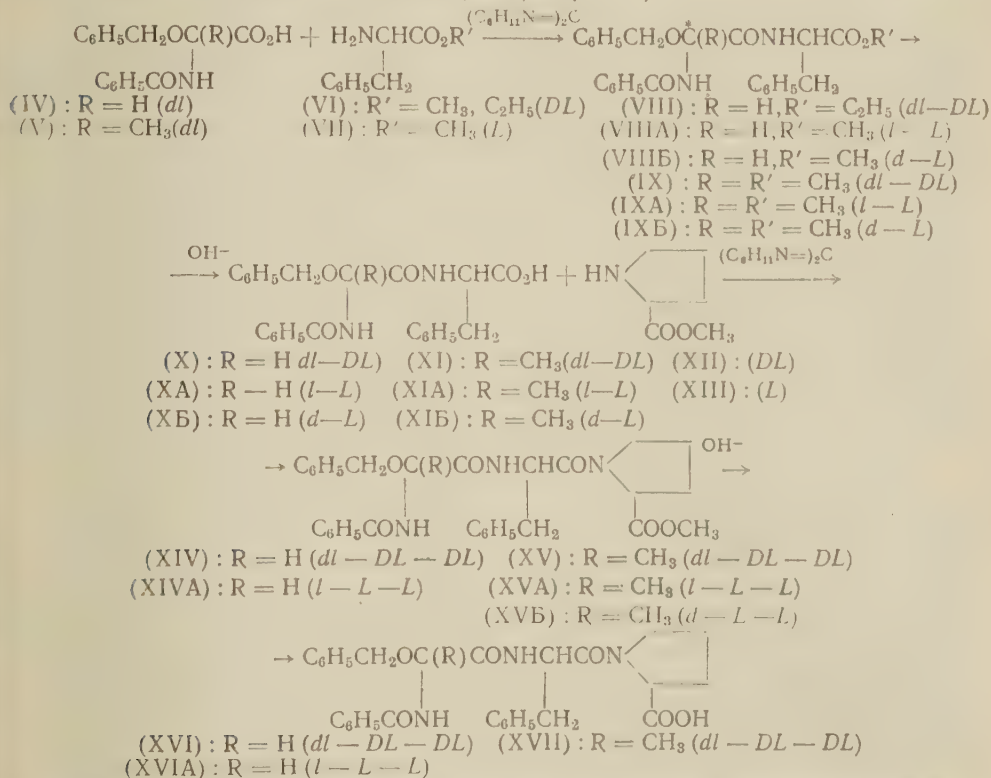
* Смешанная проба (IXA) и (IXB) плавится при 121—122°.

** В CHCl₃.

*** Выход по двум стадиям, считая на (X).

перехода путем гидрогенолиза от пептидов, содержащих остатки α -алкокси- α -аминокислот, к пептидам со свободной α -оксигруппой. Условия отщепления бензильной группы были предварительно изучены на примере бензильных эфиров N-бензоил- α -бензилоксиглицина и N-бензоил- α -бензилоксипролина, причем удалось достигнуть полного дебензилирования при 20—25° и нормальном давлении в присутствии 10% Pd на угле. В этих же условиях из дипептида (XA) был получен N-бензоил- α -оксиглицил-L-фенилаланин.

Конденсацией рацемических N-бензоил- α -бензилокси- α -аминокислот (IV) и (V) с эфирами DL-фенилаланина (VI) в присутствии дициклогексилкарбодиимида были получены соответствующие рацемические дипептиды (VIII) и (IX), омыленные затем в кислоты (X) и (XI). Последние взаимодействием с эфиром DL-пролина (XII) были превращены в эфиры трипептидов (XIV) и (XV) и, далее, в кислоты (XVI) и (XVII).



Задача получения пептидов, содержащих остатки оптически активных α -замещенных α -аминокислот, была успешно решена путем конденсации рацемических N-ацил- α -бензилокси- α -аминокислот с эфиром оптически активной аминокислоты и последующего разделения образующихся при этом диастереоизомеров. Так, конденсацией рацемического N-бензоил- α -бензилоксиглицина (IV) с метиловым эфиром L-фенилаланина (VII) была получена смесь диастереоизомеров, разделенная кристаллизацией из спирта на два стереоизомерных эфира дипептида (VIIIА) и (VIIВ), а омылением этих соединений были получены соответствующие кислоты (ХА) и (ХВ). Таким же образом из рацемического N-бензоил- α -бензилоксипролина (V) и эфира (VII) были синтезированы соединения (IXА) и (IXБ), а затем (XIА) и (XIБ)*. Конденсацией одного из изомерных дипептидов, а именно (ХА) с мети-

* Поскольку при сопоставлении соединений (VIIIА) и (IXА) с соединениями (VIIВ) и (IXБ) отмечается положительный сдвиг оптической активности, можно считать, что в соединениях (VIIВ) и (IXБ) асимметрический атом углерода, помеченный звездочкой, обладает (+)-активностью, и поэтому его конфигурацию мы условно обозначаем d. Отсюда, соединения (VIIВ), (IXБ) и т. д. обозначены нами как d-L, а соединения (VIIIА), (IXА) и т. д. — как l-L (см. схему, а также табл. 1).

ловым эфиром *L*-пролина (XIII), был получен эфир (XIVA) и из него — соответствующая кислота (XVIA). Таким же путем из двух стереоизомерных дипептидов (XIA) и (XIB) были получены соответствующие эфиры трипептидов (XVA) и (XVB).

Получение эфиров пептидов и их омыление

Конденсация. К суспензии 0,01 моля *N*-бензоил- α -бензилокси- α -аминокислоты или дипептида в CH_2Cl_2 (при получении (VIII), (IX) (XIV), (XV)) или в тетрагидрофуране (при получении (VIIIA), (VIIIB), (IXA), (IXB), (XIVA), (XVA), (XVB)) прибавляют сначала раствор эфира аминокислоты (VI), (VII), (XII) или (XIII)* (0,01—0,012 моля), а затем дициклогексилкарбодиимида (0,01 моля) в том же растворителе. Через 20—25 час. прибавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты, выдерживают 1—1,5 часа при 0—5° и отфильтровывают выпавший осадок дициклогексилмочевины. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в этилацетате или эфире, раствор промывают последовательно 4% NaHCO_3 , водой, 5% HCl , водой и высушивают Na_2SO_4 . Остаток после удаления растворителя в вакууме или сразу подвергают омылению или кристаллизуют из соответствующего растворителя (см. табл. 1). Смесь диастереоизомерных дипептидов разделяют многократной (4—5 раз) кристаллизацией из спирта. Изомеры ряда А растворяются в спирте труднее, чем изомеры ряда Б.

Омыление. 0,01 моля эфира ди- или трипептида растворяют или суспендируют в 25 мл метанола, прибавляют 0,015—0,018 моля 2*N* NaOH и перемешивают 0,5—1 час при 20—25° ((VIII), (VIIIA), (VIIIB), (XIV), (XIVA)) или при 35—37° ((IX), (IXA), (IXB), (XV)). Прибавляют 15—20 мл воды, фильтруют, метанол отгоняют в вакууме, и экстрагируют эфиром или этилацетатом неомыленное исходное вещество. Водный раствор подкисляют 10% HCl , и полученные пептиды очищают кристаллизацией (см. табл. 1) или переосаждают из бикарбонатного раствора соляной кислотой.

Восстановительное дебензилирование

Вещество гидрируют в спиртовом растворе при 20—25° и нормальном давлении в присутствии равного по весу количества 10% Pd/C , растворитель отгоняют в вакууме, остаток растирают с эфиром и отфильтровывают.

Из 0,5 г бензилового эфира *N*-бензоил- α -бензилоксиглицина получено 0,22 г (84%) *N*-бензоил- α -оксиглицина⁽⁷⁾, из 0,5 г бензилового эфира *N*-бензоил- α -бензилоксиналанина—0,17 г (71%) *N*-бензоил- α -оксиналанина⁽⁷⁾, а из 0,27 г *N*-бензоил- α -бензилоксиглицил-*L*-фенилаланина (XA)—0,19 г (90%) *N*-бензоил- α -оксиглицил-*L*-фенилаланина; т. пл. 156—158° с разл. (из спирта). Мол. вес: найдено (титрование) 343, вычислено 342.

Найдено %: C 63,33; H 5,41
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ Вычислено %: C 63,12; H 5,29

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. A. Jacobs, L. C. Craig, J. Biol. Chem., **122**, 419 (1938); G. Barger, Handb. d. exp. Pharmacol., Ergänz.-Werk, **6**, 84, 221 (1938). ² A. Stoll, A. Hofmann, Th. Petrzilka, Helv. chim. acta, **34**, 1544 (1951). ³ L. A. Cohen, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6595 (1955). ⁴ C. A. Grob, W. Meier, Helv. chim. acta, **39**, 776 (1956). ⁵ М. М. Шемякин, Г. А. Равдель, Е. С. Чаман, ДАН, **107**, 706 (1956); М. М. Chemiakine, E. S. Tchaman et al., Bull. Soc. chim. France, **1959**, 530. ⁶ G. Kupryszewski, T. Sokolowska, Acta biochim. polonica, **4**, 85 (1957). ⁷ Е. С. Чаман, М. М. Шемякин, ЖОХ, **25**, 1360 (1955).

* Метилловые эфиры *DL*-пролина, *L*-пролина и *L*-фенилаланина были получены в виде хлоргидратов с выходом 75—80% действием SOCl_2 на раствор аминокислоты в метаноле (ср. (6)).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. ЕГОРОВА, В. В. БАЗИЛЕВИЧ
и В. П. ЕВСТАФЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ОКТАЛИНОВ

Окталины привлекали внимание многих исследователей. Хюккель в своих известных работах по стереохимии бициклических соединений получал и изучал все изомерные окталины. Турова-Поляк описала необратимый катализ транс- Δ -2,3-окталина над палладизированным асбестом ⁽¹⁾, а Линстед с сотр. исследовал диспропорционирование этого же углеводорода и Δ -9,10-окталина в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов ⁽²⁾. Неоднократно описывалось взаимодействие окталинов с различными окислителями. Так, озонирование Δ -9,10-окталина в определенных условиях приводит к циклодекандиону-1,6 ⁽³⁻⁵⁾ — исходному продукту синтеза простейшего азулена. Восстановлением циклодекандиона получали циклодекандиол-1,6 ⁽⁵⁾. Этот же диол был синтезирован через окись окталина, полученную окислением Δ -9,10-окталина перекисью водорода в муравьиной кислоте ⁽⁶⁾. Ранее окись окталина была получена окислением того же углеводорода перекисью бензоила ^(3,7). Окталины применялись в реакциях алкилирования ⁽⁸⁾, ацилирования ⁽⁹⁾, гидроформилирования ⁽¹⁰⁾ и др.

Большое место в работах по окталинам занимают методы их получения и идентификации. Во многих случаях при синтезе получаются смеси изомеров, мало различающиеся между собой по свойствам. Трудности по разделению таких смесей не всегда удавалось преодолеть, о чем свидетельствуют расхождения в свойствах одних и тех же окталинов, описанных разными авторами. Пока еще не приходится говорить о каком-либо общем методе анализа окталинов. Для идентификации окталинов до последнего времени применялись главным образом нитрозохлорирование и окисление. Нитрозохлорид Δ -9,10-окталина (9-хлор-10-нитрозодекалин) — голубые кристаллы с т. пл. 91°; он может быть получен с хорошим выходом, и его легко отделить растворением в ацетоне от образующихся одновременно в малых количествах белых нитрозохлоридов цис- Δ -2,3- и Δ -1,9-окталинов. Эти продукты плавятся с разложением: первый при 186°, а второй, в зависимости от скорости нагревания, около 121—135 или 142—143°.

Нередко для идентификации окталинов применяют их окисление в соответствующие карбоновые кислоты с последующим определением температур плавления кислот. Для изучения строения цис- Δ -1,2- и Δ -1,9-окталинов применяли окислительный гидролиз комплексов этих углеводородов с четырехокисью осмия, приводящий к образованию кристаллических декалиндиолов ^(11,12). Для выяснения положения двойной связи в Δ -9,10-окталине этот углеводород окисляли в окись окталина, а окись гидратировали в соответствующий гликоль, который затем дегидратировали с образованием гексалина ⁽⁷⁾.

Сравнительно мало для изучения окталинов применялись спектральные методы. Копе снимал инфракрасные спектры цис- и транс- Δ -1,2-окталинов, а также Δ -1,9- и Δ -9,10-окталинов ⁽¹²⁾. Сакуиро Кимура изучал спектры цис- Δ -2,3-окталина в ультрафиолетовой области ⁽¹³⁾, а Кольрауш — спектры комбинационного рассеяния транс- Δ -2,3-окталина ⁽¹⁴⁾. Хюккель и Фех-

тиг определяли Δ -1,9- и Δ -9,10-окталины в их смеси с помощью ультрафиолетовых спектров их йодных комплексов (¹⁵).

В настоящей работе изучались спектры комбинационного рассеяния цис- Δ -2,3-окталина, Δ -9,10-окталина и смеси Δ -1,9- и Δ -9,10-окталинов.

Экспериментальная часть

Для получения окталинов служил цис-цис-декалол-2 с т. пл. 103° , выделенный из смеси изомеров фильтрованием и перекристаллизованный из лигроина. Цис- Δ -2,3-окталин был приготовлен дегидратацией этого декалола, а Δ -9,10-окталин был получен в результате изомеризации, имевшей место при дегидратации. Образование Δ -9,10-окталина при дегидратации смеси декалолов в присутствии хлористого цинка показал Хюккель (³). Линстед получил этот углеводород при дегидратации транс-декалола-2 в присутствии смеси ортофосфорной кислоты и фосфорного ангидрида (¹⁶). Одновременно было показано, что транс- Δ -2,3-окталин легко изомеризуется с образованием Δ -9,10-окталина.

Нами для получения Δ -9,10-окталина смесь 200 г цис-цис-декалола-2 и 70 г ортофосфорной кислоты постепенно при механическом перемешивании нагревалась до 200° с непрерывной отгонкой продуктов реакции. Получено 106 г (61%) углеводородов, которые для удаления непрореагировавшего декалола кипятились в течение 2 час. над натрием. Выделенный продукт перегонялся над натрием и имел: т. кип. $188\text{—}189^\circ$ (767 мм), d_4^{20} 0,9076, n_D^{20} 1,4940 и мол. вес 134. Действием изоамилнитрита и соляной кислоты при -10° из 5,5 мл вещества получено 2,3 г (31%) нитрозохлоридов. Из них с помощью ацетона выделено 0,1 г белых кристаллов с т. пл. $125\text{—}127^\circ$ и 2 г — голубых с т. пл. 90° . Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях опыта образующийся Δ -2,3-окталин частично переходит в Δ -9,10- и Δ -1,9-окталины.

Чистый Δ -9,10-окталин выделялся из полученной смеси изомеров окталина через нитрозохлориды. Из накопленных в ряде опытов и перекристаллизованных из ацетона голубых кристаллов было получено разложением по Хюккелю (³) 18 мл окталина. Очищенный продукт выкипал над натрием при $193,5\text{—}195^\circ$ (758 мм). Он имел: d_4^{20} 0,9170, n_D^{20} 1,4992, анилиновую точку (1 : 1) ниже -30° . Проведенные ориентировочные определения показали, что растворимость голубых нитрозохлоридов составляет 1 часть на 10 частей ацетона, а белых — соответственно 1 часть на 1000 частей ацетона. Следовательно, содержание в Δ -9,10-окталине его изомеров не превышает 1—2%.

Для получения цис- Δ -2,3-окталина нами первоначально изучалась дегидратация декалола в присутствии катионообменной смолы КУ-2 (водородная форма). Известно, что в ряде случаев реакции органических соединений над КУ-2 проходят селективно, без образования побочных продуктов.

Опыты дегидратации проводились нагреванием декалола с 20—30% КУ-2 при температурах $140\text{—}170^\circ$ в течение 2—3 час. Максимальный в данных опытах выход окталина (55% теории) был получен 3-часовым нагреванием декалола с 30% КУ-2 при $165\text{—}170^\circ$. Освобожденный от декалола окталин кипел над натрием при $191,5\text{—}194^\circ$ (766 мм) и имел $n_D^{20,5}$ 1,4975. Из 5,5 мл окталина получено 1 г (14%) нитрозохлоридов, из которых с помощью ацетона выделено 0,8 г голубых кристаллов с т. пл. 91° и 0,2 г белых с т. пл. $124\text{—}125^\circ$. Следовательно, при дегидратации цис-цис-декалола-2 в присутствии КУ-2 происходит частичная изомеризация образующегося цис- Δ -2,3-окталина в Δ -1,9- и Δ -9,10-окталины, и этот метод непригоден для получения чистого цис- Δ -2,3-окталина, предназначенного для снятия спектров. В дальнейшем мы обратились к известному способу дегидратации декалола в присутствии 200% свежесплавленного бисульфата калия. Смесь быстро нагревалась при механическом перемешивании до $190\text{—}195^\circ$ с непрерывной отгонкой продуктов реакции. После обезвоживания и удале-

ния декалола получен окталин (77,5% теорети), который выкипел при 190 - 192° (770 мм). Он имел: d_4^{20} 0,9152, n_D^{20} 1,4967, анилиновую точку (1 : 1), равную -3°. Из 5,5 мл продукта получено 0,4 г слегка окрашенных в голубой цвет нитрозохлоридов. После промывки их ацетоном получены белые кристаллы с т. пл. 176°. Из ацетонового раствора не удалось выделить голубых нитрозохлоридов вследствие их незначительного содержания. При окислении навески окталина щелочным раствором перманганата калия получен кристаллический продукт с т. пл. 159°, что соответствует т. пл. цис-циклогександиуксусной кислоты-1,2. Можно считать, что приготовленный цис-Δ-2,3-окталин содержит только следы Δ-9,10 окталина.

Нами были получены спектры комбинационного рассеяния приготовленных описанным способом Δ-9,10-окталина, цис-Δ-2,3-окталина, а также смеси Δ-1,9- и Δ-9,10-окталинов, полученных дегидратацией цис-цис-декалола-2 в присутствии ортофосфорной кислоты.

Для получения и обработки спектрограмм использовались стандартная методика и аппаратура: спектрограф ИСП-51 с камерой 270 мм, сосуд для съемки спектров объемом 8 мл, компаратор ИЗА-2. Все снимки делались со строго одинаковой экспозицией и при одном и том же режиме горения лампы.

Таблица 1

Частоты линий ксмбинационнго рассеяния окталинов (в см⁻¹)

Δ-9,10-окталин	Цис-Δ-2,3-окталин	Δ-1,9- и Δ-9,10-окталины	Δ-9,10-окталин	Цис-Δ-2,3-окталин	Δ-1,9- и Δ-9,10-окталины
316 (1) ш	316 (1) ш	318 (1) ш	1043 (1)	1046 (5)	1045 (3)
360 (0)	355 (0)	357 (0)	1078 (7)	1072 (6) ф	1079 (4) ф
	376 (6)	375 (1)	1098 (4)	1109 (3) ф	1107 (3) ф
	382 (6)	385 (1)	1132 (3) ф	1130 (3) ф	1128 (1) ф
418 (8)	420 (2) дф	418 (6)		1158 (3) ф	
456 (1)			1182 (8)	1177 (4) ф	1180 (5) ф
	475 (2)	473 (1)		1200 (0)	
	497 (2)	498 (1)		1221 (3)	1220 (2)
509 (2)		511 (1)		1240 (5) ф	1243 (3) ф
542 (2)	538 (0)	540 (1)		1254 (5) ф	
	573 (3)	579 (1)	1261 (1)	1266 (5) ф	1266 (5) ф
		599 (2)	1270 (7)		
620 (0)	618 (1)			1288 (2)	
675 (8)	664 (4)			1332 (4) ф	
		676 (5)	1356 (2)		1332 (2) ф
	694 (3)				1345 (3) ф
	728 (6)	728 (3)	1375 (3)	1376 (1) ф	1357 (2)
		748 (4)	1434 (10)	1442 (10) ш	1378 (1)
		772 (1)	1449 (6)		1438 (10)
	774 (5)	809 (0)	1464 (6)		1451 (8)
808 (3)		833 (0)		1652 (8)	1656 (1)
830 (4)	834 (0)				1672 (2)
	846 (3)	859 (3)	1684 (10)	1686 (2)	1686 (7)
			2838	2838	2835
	872 (2)	886 (4)	2860	ф	2858
884 (7)	881 (2)	896 (2)	2902	ф	2898
895 (4)	896 (3)	933 (0)	2941	2938	2938
	935 (0)	965 (0)		3020	3022
	966 (4)	988 (3)			
988 (6)	986 (3)	1014 (1)			

В табл. 1 приведены частоты линий комбинационного рассеяния, в скобках — визуально оцененные интенсивности в 10-балльной шкале. Оценка интенсивности линий в спектре каждого соединения производилась относительно линии 1684 см⁻¹ в спектре Δ-9,10-окталина, интенсивность которой принималась за 10 единиц. Интенсивность линий, расположенных в области частот валентных колебаний связи С — Н, не оценивалась.

Из таблицы видно, что в спектре Δ -9,10-окталина в области частот валентных колебаний связи $C=C$ наблюдается одна интенсивная линия около 1684 см^{-1} , в спектре цис- Δ -2,3-окталина интенсивная линия с частотой $1652(8)\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивная линия с частотой $1685(2)\text{ см}^{-1}$. В смеси Δ -9,10- и Δ -1,9-окталинов наблюдается три линии с частотами $1656(1)$; $1672(2)$ и $1686(7)\text{ см}^{-1}$.

Учитывая чувствительность метода комбинационного рассеяния света, а также то обстоятельство, что полученный нами Δ -9,10-окталин не мог содержать более 1—2% других изомеров, можно с большой уверенностью считать, что в спектре Δ -9,10-окталина отсутствуют линии примесей. Это подтверждается также относительно небольшим числом линий в спектре этого соединения.

В спектре цис- Δ -2,3-окталина могут присутствовать частоты Δ -9,10-окталина, так как при выделении нитрозохлоридов из цис- Δ -2,3-окталина были получены следы нитрозохлоридов Δ -9,10-окталина. В спектре смеси проявляются линии всех трех изомеров.

Принимая во внимание все сказанное, можно следующим образом сопоставить полученные частоты валентных колебаний связи $C=C$ для исследованных соединений.

Частота валентного колебания связи $C=C$, равная 1684 см^{-1} , относится к Δ -9,10-окталину, частота 1672 см^{-1} — к Δ -1,9-окталину и частота 1652 см^{-1} — к цис- Δ -2,3-окталину.

На основании полученных частот колебаний связи $C=C$ изученных окталинов можно считать, что связь 9,10 прочнее связи 1,9, а связь 1,9 прочнее связи 2,3.

Этот вывод находится в соответствии с наблюдавшимся нами явлением изомеризации цис- Δ -2,3-окталина в Δ -1,9- и Δ -9,10-окталины. Сратной изомеризации неизвестны.

В спектре Δ -9,10-окталина присутствует интенсивная линия около 675 см^{-1} , отсутствующая в спектре цис- Δ -2,3-окталина. В смеси интенсивность этой линии значительно снижена. Очевидно, что эта линия характерна для Δ -9,10-окталина. Линии 418 и 830 см^{-1} также выделяются своей интенсивностью в спектре Δ -9,10-окталина.

Поступило
20 I 1961

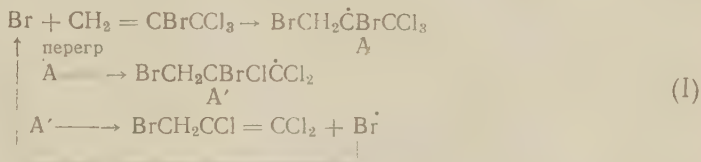
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Турова-Поляк, Уч. зап. МГУ, № 3, 193 (1934). ² R. P. Linstead, A. F. Millige, S. Thomas, A. L. Walpole, J. Chem. Soc., 1937, 1146. ³ W. Hückel, R. Danneel et al., Ann., 474, 121 (1929). ⁴ P. Plattner, St. A. Pfau, Helv. Chim. Acta, 19, 858 (1936); 20, 224 (1937). ⁵ A. G. Anderson, J. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 73, 232 (1951). ⁶ Sukh Dev, J. Ind. Chem. Soc, 31, 1—7 (1954). ⁷ С. С. Наметкин, Е. В. Глаголева, ЖРХО, 61, 535 (1929). ⁸ А. В. Толчиев, Г. М. Егорова, Р. С. Айзинсон, ДАН, 74, № 2 (1950). ⁹ В. Н. Белов, Т. А. Ругольфи, Сборн. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 1, 1953, стр. 226. ¹⁰ H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 71, 3051 (1949). ¹¹ R. Criegee, Ann., 522, 75 (1936). ¹² A. C. Cope, R. J. Cotter, G. G. Roller, J. Am. Chem. Soc., 77, 3594 (1955). ¹³ S. Kimura, Chem. Abstr., 26, 7206 (1932). ¹⁴ K. W. Kohlrusch, R. Seka, O. Tramposch, Ber., 75, 1334 (1942). ¹⁵ W. Hückel, O. Fechtig, Chem. Ber., 92, 693 (1959). ¹⁶ R. P. Linstead, Abel Bao-Land Wang, H. Williams, J. Chem. Soc., 1937, 1136.

Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. Н. КОСТ, Т. Т. ВАСИЛЬЕВА
и академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1-ФТОР-1, 1-ДИХЛОР-2-БРОМПРОПЕНА

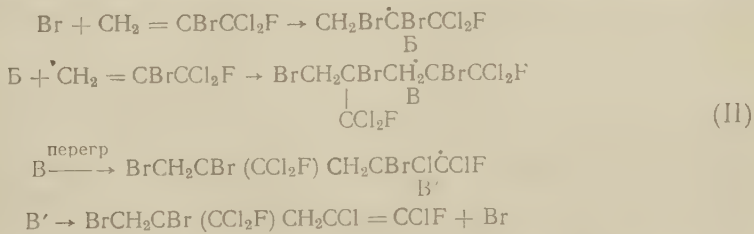
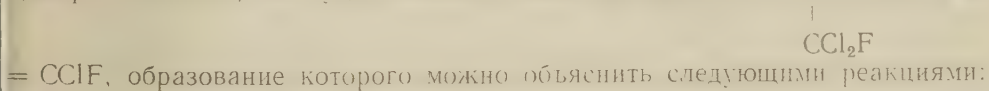
Как было показано ранее ⁽¹⁾ 1,1,1-трихлор-2-бромпропен легко изомеризуется по цепному радикальному механизму в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1. Для этой изомеризации предложена схема



При освещении вещества у.-ф. светом эта изомеризация идет настолько быстро, что не удается фиксировать промежуточно образующиеся радикалы А и А' при помощи даже такого эффективного переносчика цепи реакции, как бромистый водород (т. е. реакция $A + HBr \rightarrow CH_2BrCClHBrCCl_2H + Br$ и $A' + HBr \rightarrow CH_2BrCClHBrCCl_2H + Br$ не осуществляются).

Введение фтора в трихлорметильную группу, как было показано нами в предыдущей работе (2), значительно замедляет перегруппировку радикала $\text{CCl}_2\text{FCHCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CClFCHClCH}_2\text{Br}$, в результате чего при катализируемом у.ф. светом присоединении бромистого водорода к $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ образуется два продукта реакции: $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ и $\text{CH}_2\text{BrCHClCH}_2\text{F}$ (1,1-трихлорпропен в этой реакции дает только перегруппированный $\text{CHCl}_2\text{CClCH}_2\text{Br}$).

В настоящей работе мы изучали некоторые превращения 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропена — аналога 1,1,1-трихлор-2-бромпропена. При стоянии 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропен подвергается димеризации (табл. 1, опыт 5). Димер в основном, как будет показано ниже, состоит из $\text{BrCH}_2\text{CBrCH}_2\text{CCl} =$

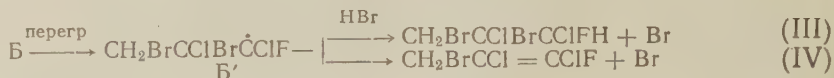


При нагревании исходного фтордихлорбромпропена (табл. 1, опыты 1 и 2), наряду с синтезом димера, имеет место изомеризация с образованием 1-фтор-1,2-дихлор-3-бромпропена-1 по схеме, аналогичной (I). Эти превращения ускоряются прибавлением небольших количеств перекиси бензоила и подавляются добавкой гидрохинона (табл. 1, опыты 3 и 6).

Проведение этой реакции при освещении у.-ф. светом в присутствии избытка бромистого водорода привело к образованию лишь небольших количеств димера; кроме того, был получен 1-фтор-1,1-дихлор-2,3-дибромпропан (основной продукт реакции) и 1-фтор-1,2-дихлор-3-бромпропен-1 (табл. 1, опыт 7). Таким образом, образовавшийся в реакции радикал Б фиксировался в виде продукта взаимодействия его с бромистым водородом с регенерацией атома брома



Отсутствие в реакционной смеси $\text{CH}_2\text{BrCClBrCClFH}$ — продукта взаимодействия перегруппированного радикала Б' с HBr по схеме (III), и наличие $\text{CH}_2\text{BrCCl} = \text{CClF}$, полученного по схеме (IV)



указывают на значительно бóльшую скорость реакции элиминирования в этом радикале (уравнение (IV)) по сравнению с реакцией замещения с бромистым водородом. Этот результат дает основание считать, что другой возможный путь образования димера, а именно через радикал Б' по схеме (V):



и далее как в (II), с получением димера нормального строения $\text{BrCH}_2\text{CBrClCClFCH}_2\text{CCl} = \text{CClF}$, маловероятен, так как скорость этой реакции в данных условиях, по-видимому, должна быть меньше скорости взаимодействия

Таблица 1*

№№ п.п.	Условия реакции	Время в час.	n_D^{20} конечн. смеси	Выход продуктов			Димер***
				$\text{CFCl}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2$	$\text{CFCl}=\text{CClCH}_2\text{Br}^{**}$		
				в г	в г	в % от теор. на прореа- гировавш. прод.	в г
1	90°	6	1,4860	11,2	3,7	42	4,2
2	140°	6	1,5040	5	6,4	42	7,5
3	90° + Bz_2O_2	6	1,5000	6,9	6	46	6,4
4	Освещение у.-ф. светом	6	1,4870	13,2	2,4	34	4
5	Комнатн. т-ра	5 су- ток	1,5010	9			9,1
6	90° + гидрохинон	6	1,4740	19,1	—	—	—
7	Присоединение HBr при свещении у.-ф. светом (40—50°)****	7	—	10	0,9	3	2,7

* Опыты 1–6 проведены с 20 г фтордихлорбромпропена; опыт 7 проведен с 40 г фтордихлорбромпропена.

** 1-Фтор-1,2-дихлор-3-бромпропен, полученный во всех опытах, имеет одинаковые константы: т. кип. 58° при 35 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,8461; MR 33,15; вычислено MR 32,98.

Найдено %: C 17,23; 17,14; H 0,96; 0,98; F 9,17; 9,26
Вычислено %: C 17,33; H 0,97; F 9,14

Пикраты диэтиламинных производных этих фтордихлорбромпропенов имеют т. пл. 101–102° и не показывают депрессии температуры плавления смешанной пробы с пикратом, полученным независимым путем (см. следующие опыты).

*** Димер, полученный во всех опытах, имеет также одинаковые константы: т. кип. 110° при 3 мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 2,0605; MR 63,80; вычислено MR 64,23. Найден мол. вес 409,5; вычислено 415,7 (криоскопически в бензоле).

Найдено %: C 17,30; 17,39; H 1,03; 0,99; F 9,12; 9,24
Вычислено %: C 17,33; H 0,97; F 9,14

И.-к. спектр димера (снят в оптической лаборатории Института элементоорганических соединений АН СССР Н. В. Чумаевским) содержит интенсивную полосу поглощения $1670 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, характерную для соединений, содержащих $\text{CFCl}=\text{CCl}$ -группу (*).

**** Главным продуктом реакции (32 г) является 1-фтор-1,1-дихлор-2,3-дибромпропан с т. кип. 80–81° при 17 мм; n_D^{20} 1,5175; d_4^{20} 2,1536. При дегидробромировании его получен исходный 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропен.

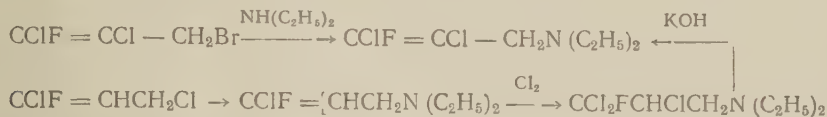
Б' с бромистым водородом *, а значит, и подавно меньше скорости элиминирования. Таким образом, радикал Б' может дать в изученных условиях только 1-фтор-1,2-дихлор-3-бромпропен-1.

Строение исходного 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропена, полученного по схеме



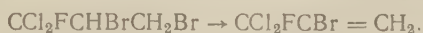
было доказано озонированием с выделением формальдегида и фтордихлоруксусной кислоты.

Строение полученного в реакциях 1-фтор-1,2-дихлор-3-бромпропена-1 было установлено следующими превращениями:



Амины, полученные обоими путями, были идентифицированы в виде их пикратов.

Полученный в реакции присоединения HBr к 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропену 1-фтор-1,1-дихлор-2,3-дибромпропан по всем свойствам идентичен дибромиду из реакции (VI). Кроме того, при дегидробромировании его спиртовой щелочью был получен исходный фтордихлорбромпропен.



Был получен ряд экспериментальных подтверждений строения димера $\text{BrCH}_2\text{CBr}(\text{CCl}_2\text{F})\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClF}$. Так, по данным и. к. спектра, это соединение содержит $\text{FCCl}=\text{CCl}$ -группу; кроме того, при действии на него Zn в спирте был получен диен состава $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{F}_2$, который при мягком озонировании дает формальдегид и карбонильное соединение (в чистом виде последнее не выделено). В реакции с цинком в более жестких условиях (нагревание с большим избытком цинка в течение 8 час. на кипящей водяной бане) наряду с отщеплением двух атомов брома имеет место восстановление за счет одного или двух атомов хлора с образованием диенов состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{F}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2$. При озонлизе этих диенов также получен формальдегид.

Экспериментальная часть

1-Фтор-1,1-дихлор-2,3-дибромпропан получен с выходом 80% бромированием 1-фтор-1,1-дихлорпропена в ледяной уксусной кислоте; т. кип. 80° при 17 мм; n_D^{20} 1,5175; d_4^{20} 2,1540, MR 40, 60, вычислено MR 41,21.

Найдено %: С 12,48; 12,54; Н 1,17; 1,08

Вычислено %: С 12,47; Н 1,05

Реакцией его с диэтиламином с выходом 73% получен 1-фтор-1-хлор-2-бром-3-диэтиламинопропен-2; т. кип. $85-86^\circ$ при 20 мм; n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,3591; MR 50,30; вычислено MR 50,53.

Найдено %: С 34,42; 34,48; Н 4,81; 5,06

Вычислено %: С 34,37; Н 4,94

Пикрат диэтиламинного производного имеет т. пл. $121-122^\circ$ (из спирта). 1-Фтор-1,1-дихлор-2-бромпропен получен с выходом 65% дегидробромированием 1-фтор-1,1-дихлор-2,3-дибромпропана калиевой щелочью в этилцеллозольве. После двукратной перегонки т. кип. 53° при 70 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,7905; MR 32,70; вычислено MR 32,98.

Найдено %: С 17,23; 17,18; Н 1,02; 1,08

Вычислено %: С 17,33; Н 0,97

* В предыдущей работе (2) было показано, что радикал близкого строения $\text{BrCH}_2\text{CHClCClF}$ в аналогичных условиях почти исключительно реагирует с отрывом водорода от HBr, а не путем присоединения к олефину ($\text{CH}_2=\text{CHCCl}_2\text{F}$).

При озонировании этого фтордихлорбромпропена с последующим разложением озонида водой выделены: формальдегид в виде его димедонового производного с т. пл. 189° , т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом 189° , и фтордихлоруксусная кислота с т. кип. 162° ; литературные данные ⁽³⁾ т. кип. $162,5^{\circ}$. Анилид фтордихлоруксусной кислоты имеет т. пл. 75° (из гептана).

Найдено %: C 42,96; 43,00; H 2,78; 2,83; F 8,12; 8,56
Вычислено %: C 43,27; H 2,72; F 8,56

Превращения 1-фтор-1,1-дихлор-2-бромпропена. Данные, полученные по превращениям фтордихлорбромпропена, сведены в табл. 1.

Получение пикрата 1-фтор-1,2-дихлор-3-диэтиламинопропена-1. а) 1-Фтор-1-хлор-3-диэтиламинопропен-1 получен аналогично описанному в ⁽¹⁾ с выходом 73% из 1-фтор-1,3-дихлорпропена-1. Т. кип. 87° при 100 мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 1,0119; MR 42,46; вычислено MR 42,76.

Найдено %: C 50,65; 50, 70; H 8,05; 7,90; F 11,52; 10,83
Вычислено %: C 50,75; H 7,91; F 11,47

Пикрат т. пл. $85-86^{\circ}$ (из спирта).

б) 1-Фтор-1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропан получен с выходом 74% хлорированием 1-фтор-1-хлор-3-диметиламинопропена-1. Т. кип. $64-65^{\circ}$ при 2 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 1,2200; MR 52,40; вычислено MR 52,96.

Найдено %: C 35,65; 35,69; H 5,67; 5,66; F 8,23; 8,13
Вычислено %: C 35,54; H 5,54; F 8,05

Пикрат т. пл. $152-153^{\circ}$ (из спирта).

в) 1-Фтор-1,2-дихлор-3-диэтиламинопропен-1 получен дегидрохлорированием 1-фтор-1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропана спиртовым едким кали с выходом 91% с т. кип. $66-67^{\circ}$ при 15 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,1400; MR 47,22; вычислено MR 47,66.

Найдено %: C 41,83; 41,73; H 6,19; 6,20; F 8,97; 9,05
Вычислено %: C 42,04; H 6,05; F 9,50

Пикрат т. пл. $101-102^{\circ}$ (из спирта).

Дибромирование димера.

К 4 г цинковой пыли в 10 мл абсолютного этилового спирта, предварительно активированной нагреванием с 0,1 мл бромистоводородной и 0,1 мл уксусной кислоты, добавлено по каплям 22 г димера в 40 мл абсолютного этилового спирта, после чего реакционная смесь нагрета при 50° 6 часов. Осадок отфильтрован и промыт хлороформом. Фильтрат подкислен соляной кислотой и экстрагирован хлороформом. Хлороформенный экстракт высушен CaCl_2 , хлороформ отогнан, а остаток перегнан в вакууме.

Получено 4,2 г диена, не содержащего брома (31%), с т. кип. 95° при 35 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,4844; MR 43,19; вычислено MR 48,23.

Найдено %: C 28,42; 28,36; H 1,79; 1,80
Вычислено %: C 28,16; H 1,86

Исходного димера 11,5 г с т. кип. 110° при 3 мм; n_D^{20} 1,5410.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН, 113, 828 (1957).
- 2 В. И. Кост, Т. Т. Сидорова, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, 132, 606 (1960).
- 3 F. Swartz, Bull. Soc. Chim. France, (3), 13, 993 (1895).
- 4 D. C. Smith, M. Alpert et al., Naval Res. Lab. Washington Report, № 3924 (1952).

М. И. ЧУДАКОВ

О ВТОРИЧНОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ МНОГОЯДЕРНОЙ СТРУКТУРЕ ЛИГНИНА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 7 XII 1960)

Характер многообразных продуктов конденсации фенилпропановых мономеров, образующихся при биосинтезе лигнина, еще не вполне ясен. Однако можно считать доказанным, что многоядерная ароматическая структура, правда в очень небольшой степени, существует и в природном лигнине растительной ткани (^{1,2}). Щелочное окисление древесной муки перманганатом (³) приводит к образованию 0,14% (от лигнина) бензолполикарбоновых кислот. Хотя выход этих кислот невелик, но возможность их получения (главным образом бензолпентакарбоновой кислоты) является аргументом в пользу существования в природном лигнине небольшого количества конденсированных ядер. Лигнин, выделенный кислотным или щелочным способами, подвергшийся при этом конденсационным воздействиям, дает при окислении щелочным перманганатом более высокий выход бензолполикарбоновых кислот. Например, из перидатного лигнина, нагретого до 160°, при рН 2,2, при окислении получено 5,15% бензолпентакарбоновой и 0,57% тетракарбоновой кислот (³). Гидролизный лигнин, обработанный в течение 1,5 часа щелочью при 270°, дает при окислении щелочным перманганатом еще более высокий выход бензолполикарбоновых кислот, выделенных в виде бариевых солей (⁴).

Меллитовая кислота при окислении природного лигнина не выделена. Возможность ее получения (^{3, 5-7}) из технических лигнинов с малым выходом (0,2—0,4%), хотя и не является строгим доказательством наличия в структуре углеродных гексагональных решеток (⁸), однако безусловно свидетельствует о существовании в макромолекуле исходного продукта гексазамещенного бензола.

Получение из технических лигнинов бензолполикарбоновых кислот, а также выявление зависимости между выходом этих продуктов и условиями гидролиза важно для понимания и оценки тех изменений в его структуре, которые протекают при технoхимической переработке древесины. Существенно это и для изыскания новых путей химического использования лигнина, так как бензолполикарбоновые кислоты являются исходным продуктом для синтеза ценных полиэфиров, клеев, пластмасс.

Для исследования были взяты еловые опилки, экстрагированные ацетоном, просеянные через сито № 3. Ацетон был удален длительным кипячением с водой. Образцы древесины, содержавшей 30,5% лигнина, подвергались 6-часовой обработке серной кислотой (0,5 и 1%) в автоклаве при 160, 180 и 200°. Жидкостной модуль был равен 15. Полученные в различных условиях гидролиза образцы лигнина отмывались от кислоты, сахаров, гуминных продуктов, сушились, анализировались и подвергались окислению щелочным перманганатом при 80° в течение 22 час. (⁴). Образовавшиеся кислоты выделялись в виде бариевых солей. Для разрушения щавелевой кислоты соли подвергались кипячению в течение 12 час. с концентрированной азотной кислотой (уд. вес 1,52). Последняя удалялась в вакууме, остаток экстрагиро-

вался хлороформом для извлечения нитрофенолов, а затем эфиром. Из эфирного экстракта была получена белая твердая, частично кристаллизующаяся масса — смесь бензолполикарбоновых кислот. Кислоты хорошо растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне, нерастворимы в бензоле, хлороформе. Эквивалент кислот 60,2. Дробной кристаллизацией из азотнокислого и затем из солянокислого растворов удалось выделить меллитовую и бензолпентакарбоновую кислоты. Первая была выделена в виде меллитата аммония, затем очищена через медную соль (¹³). Обработкой сероводородом получали свободную кислоту, которую перекристаллизовывали из воды. Несмотря на неоднократную перекристаллизацию таким путем получить совершенно чистый препарат все же не удалось. Для меллитовой кислоты

Найдено %: С 42,3; Н 2,40
Вычислено %: С 42,1; Н 1,75

Для бензолпентакарбоновой кислоты

Найдено %: С 44,24; Н 2,13
Вычислено %: С 44,29; Н 2,01

Бензолпентакарбоновая кислота плавилась в запаянном капилляре при 241–242° с разложением. По литературным данным (²), для этой кислоты т. пл. 239–244°.

Таблица 1

Характеристика лигнинов и выход бензолполикарбоновых кислот при окислении щелочным перманганатом

№ п.п.	Условия гидролиза		Характеристика лигнина		Выход бензолполикарбоновых кислот от лигнина, %
	H ₂ SO ₄ , %	т-ра, °С	ОСН ₃ , %	лигнин, %	
1	0,5	160	7,05	50,98	1,41
2	0,5	180	9,72	85,13	3,20
3	0,5	200	10,02	96,05	10,20
4	1,0	160	8,69	60,18	4,60
5	1,0	180	10,26	92,50	7,90
6	1,0	200	10,08	94,35	12,20

В табл. 1 приведены данные по окислению лигнина.

Фактический выход кислот значительно выше, так как имеют место большие потери при осаждении и промывке бариевых солей, кроме того, эфир не исчерпывающе извлекает бензолполикарбоновые кислоты.

Представляло интерес проверить, в какой степени уже выделенный технический гидролизный лигнин способен подвергаться дополнительным конденсационным воздействиям. Для этого был взят лигнин сосновой древесины глюкозного цеха Канского гидролизного завода. Продукт был отмыт от кислоты и обессмолен длительной экстракцией ацетоном с последующим удалением растворителя кипячением с водой. Лигнин подвергался дополнительной конденсационной обработке в автоклаве с 5% H₂SO₄ в течение 6 час. при 195–198°. Исходный продукт содержал: лигнина 92,53%; ОСН₃ 9,68%; зола 0,84%. После конденсации, соответственно: 98,40%; 11,78%; 0,52%. Образцы лигнина были измельчены в течение 15 мин. на вибрационной мельнице М-10.

100 г лигнина заливались десятикратным количеством азотной кислоты (уд. вес 1,35), и смесь 4 суток выдерживалась при 20°. Затем вся масса кипятилась 2,5 часа на водяной бане с обратным холодильником. Раствор отфильтровывался и оставлялся при 0° для многократной кристаллизации и удаления щавелевой кислоты. Последняя после очистки плавилась при 189°. Из фильтрата в вакууме удалялась азотная кислота, остаток в течение 4 час. экстрагировался хлороформом для извлечения нитрофенолов и в заключение (для разрушения остатка щавелевой кислоты и выделения бензолполикарбоновых кислот) подвергался 12-часовому кипячению с десятикратным

количеством концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,52). На этой стадии из образцов конденсированного лигнина очень быстро выделялся нерастворимый слегка кремовый осадок с выходом до 2,3% от лигнина. Осадок растворялся в малом количестве горячей воды и при выливании в концентрированный водный раствор аммиака (уд. вес 0,89) при 0° выделял белые хорошо сформированные кристаллы меллитата аммония. Из него была получена серебряная соль, на основе которой реакцией с йодистым метилом был синтезирован гексаметиловый эфир меллитовой кислоты. После перекристаллизации из бензола эфир плавился при $182,5^\circ$. По литературным данным, т. пл. эфира 183° ⁽⁷⁾ и 187° ⁽²⁾. Для гексаметилового эфира меллитовой кислоты

Найдено %: С 52,2; Н 4,52
Вычислено %: С 50,7; Н 4,22

Мы предполагаем, что вместе с меллитатом аммония частично выпадает и аммонийная соль бензолпентакарбоновой кислоты, потому что такой случай в литературе был уже однажды описан ⁽¹⁴⁾.

После отделения осадка меллитовой кислоты азотная кислота дистиллировалась в вакууме, а остаток для окончательного удаления следов азотной кислоты обрабатывался несколькими миллилитрами муравьиной кислоты. Получаемая липкая густая оранжево-красная масса подвергалась длительной сушке в вакуум-сушилке при 50° . В результате оставался рыжеватожелтый порошок, очень гигроскопичный, растворяющийся в воде, эфире, спирте, ацетоне, метилэтилкетоне, нерастворимый в бензоле и хлороформе. Средний эквивалент полученных кислот равен 84. Характер кривых кондуктометрического титрования показал наличие смеси 3—4 кислот, различных по своей силе. По-видимому, полученные продукты представляют смесь индивидуальных моноциклических бензолполикарбоновых кислот и высокомолекулярных кислот, имеющих более сложную многоядерную структуру. Кроме того, в состав смеси входят, вероятно, азотсодержащие вещества и смолистые примеси, сообщающие продукту темную окраску ⁽⁹⁾. Эта сложная смесь была подвергнута дополнительному окислению щелочным перманганатом и затем вновь азотной кислотой (уд. вес 1,52). Таким путем из рыжеватокоричневого порошка были получены почти белые кристаллизующиеся кислоты. Хроматографически удалось показать, что они состоят преимущественно из гекса-, пента- и тетракарбоновых кислот ⁽¹⁰⁾. Можно предположить, что при окислении конденсированного лигнина азотной кислотой образуются бензолполикарбоновые кислоты. Среди нитрофенолов, получаемых с выходом 3,9%, выделена пикриновая кислота с т. пл. $121,5^\circ$.

Найдено %: С 31,97; Н 1,44; N 18,45
Вычислено %: С 31,44; Н 1,31; N 18,34

Выход пикриновой кислоты из конденсированного лигнина (1,8%) определен способом избирательного осаждения пикрата нитрона из водных кислых сред ⁽¹⁵⁾. Приводим в табл. 2 средние результаты нескольких параллельных опытов окисления лигнина азотной кислотой.

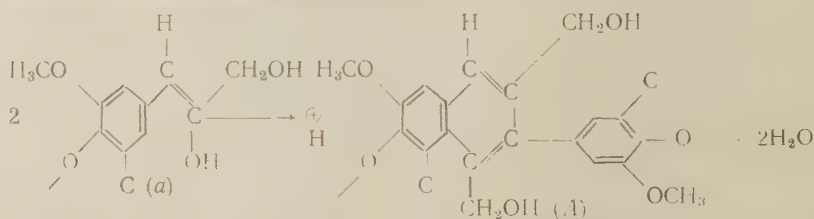
Таблица 2

Вещество	Выход от лигнина, %			
	щавелевая кислота	меллитовая кислота	смесь бензолполикарбонов. кисл.	нитрофенолы
Исходный заводский лигнин сосны	16—18	Не обнаруж.	15—17	Не определ.
Лигнин конденсиров.	24—25	2,0—2,3	30—32	3,92

Полученные нами данные по окислению препаратов лигнина щелочным перманганатом и азотной кислотой показывают, что в его макромолекуле под действием конденсирующих средств возникает вторичная многоядерная ароматическая структура, которой можно объяснить образование в значительном количестве бензолполикарбоновых кислот. В результате конденсации, как это видно из анализа исходных продуктов, лигнин не теряет своего основного метоксилированного ароматического ядра, но приобретает вторичные ароматические структуры, по-видимому, за счет боковых пропановых цепей.

Кратцл⁽¹⁾ показал, что различные препараты лигнина, выделенные кислотами (например, лигнин Вильштеттера или Шоллера), дают при этанолизе кетоны Гибберта (правда, с значительно меньшим выходом, чем природный лигнин). Им экспериментально подтверждена сравнительная устойчивость боковой цепи лигнина.

Как известно, наиболее часто встречающаяся в природном лигнине структура гваяцилглицерин- β -арилэфира⁽¹¹⁾ образует в результате кислотного гидролиза производное оксикониферилового спирта (*a*). Возможно представить в качестве рабочей гипотезы следующую схему конденсации этого реакционноспособного продукта:



На основании подобного или аналогичного типа конденсации, начинающейся, вероятно (при изолировании кислотами лигнина из растительной ткани), с образованием α - β - или α - α_1 -углеродных связей между пропановыми боковыми цепями⁽¹²⁾ и далее приводящей к возникновению продуктов типа фенилнафталинов (*A*), в лигнине может в той или иной степени накапливаться вторичная ароматическая многоядерная структура. Ее относительное содержание в макромолекуле зависит, как это показано, от условий конденсации лигнина.

Поступило
5 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Kratzl, G. Billek, *Holzforsch.*, **10**, 6 (1957). ² D. E. Read, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 120 (1952). ³ J. M. Cabott, C. B. Purves, *Pulp and Paper Mag. Canada*, **57**, 151 (1956). ⁴ М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. П. Акимова, *ЖПХ*, **32**, 608 (1959). ⁵ W. A. Bone, L. G. B. Parsonset al., *Proc. Roy. Soc., A* **148**, 492 (1935). ⁶ F. E. Brauns, *The Chemistry of Lignin*, N. Y., 1952. ⁷ O. Horn, *Brenstoff-Chemie*, **10**, 364 (1929). ⁸ Р. Н. Смирнов, *Усп. химии*, **28**, 7 (1959). ⁹ O. Grosskinsky, *Glückauf*, **88**, 376 (1952). ¹⁰ J. E. Germain, J. Montreuil, P. Koukos, *C. R.*, **245**, 683 (1957). ¹¹ E. Adler, J. M. Pepper, E. Ericsoo, *Ind. and Eng. Chem.*, **49**, 9 (1957). ¹² K. Freudenberg, O. Ahenau, *Monatsh. Chem.*, **87**, 1 (1956). ¹³ H. Meyer, H. Raudnitz, *Ber.*, **69**, 2010 (1930). ¹⁴ B. Jeuttner, R. C. Smith, H. C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2322 (1935). ¹⁵ W. E. Bachmann, *J. Org. Chem.*, **13**, 390 (1948).

Академик Ф. ШОРМ, В. П. ЧЕРНЕЦКИЙ *, С. ХЛАДЕК, И. ВЕСЕЛЫЙ, Й. СМРТ

6-АЗАЦИТИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Синтетические нуклеотиды, содержащие аномальные основания, аналоги пуриновых и пиримидиновых составляющих нуклеиновых кислот (6-азаурацил, меркаптопурин и т. п.), представляют значительный интерес как для изучения биосинтеза нуклеиновых кислот, так и в качестве потенциальных канцеростатических и вирусостатических препаратов. Такие соединения интенсивно изучаются в Институте органической химии и биохимии Чехословацкой Академии наук ⁽¹⁾. В 1957 г. был получен биосинтезом 6-азауридин (I) ⁽²⁾, обладающий высокой противоопухолевой активностью. Представляло интерес синтезировать 6-азацитидин (II), так как известно, что цитидин внедряется в нуклеиновые кислоты значительно более интенсивно, чем уридин ⁽³⁾, и можно было ожидать, что 6-азацитидин будет более сильным антиметаболитом - ингибитором синтеза нуклеиновых кислот.

Для синтеза 6-азацитидина была использована высокая подвижность атома серы в 4-тиопроизводных пиримидиновых нуклеозидов ⁽⁴⁾. Исходным был 6-азауридин, выпускаемый в настоящее время в Чехословацкой Социалистической Республике в промышленном масштабе. 6-Азауридин ацилированием превращался в перацилпроизводные (трибензоил (III)- и тетраацетил (IV)-6-азауридины). Обработка I большим избытком уксусного ангидрида привела к образованию тетраацетил-6-азауридина (V). Перацил-6-азауридины с пятисернистым фосфором переводились в перацил-4-тио-6-азауридины (VI и VII). Аммонолиз замещенных 4-тио-6-азауридинов привел к 6-азацитидину (II) и его производным (IX, X, XII).

При нагревании трибензоил (VI)-и тетраацетил (VII)-4-тио-6-азауридинов с аммиаком был получен 6-азацитидин (II) (т. пл. 217—219° с разложением, R_f в системе А (насыщенный водой *n*-бутанол) 0,1, в системе Б (изопропанол — аммиак — вода (7 : 1 : 2)) 0,5).

Найдено %: С 39,68; Н 4,95; N 22, 88
 $C_8H_{12}O_5N_4$. Вычислено %: С 39,33; Н 4,92; N 22,93

6-Азацитидин был получен также в результате аммонолиза 4-тио-6-азауридина (VIII), полученного дебензоилированием трибензоил-4-тио-6-азауридина (VI).

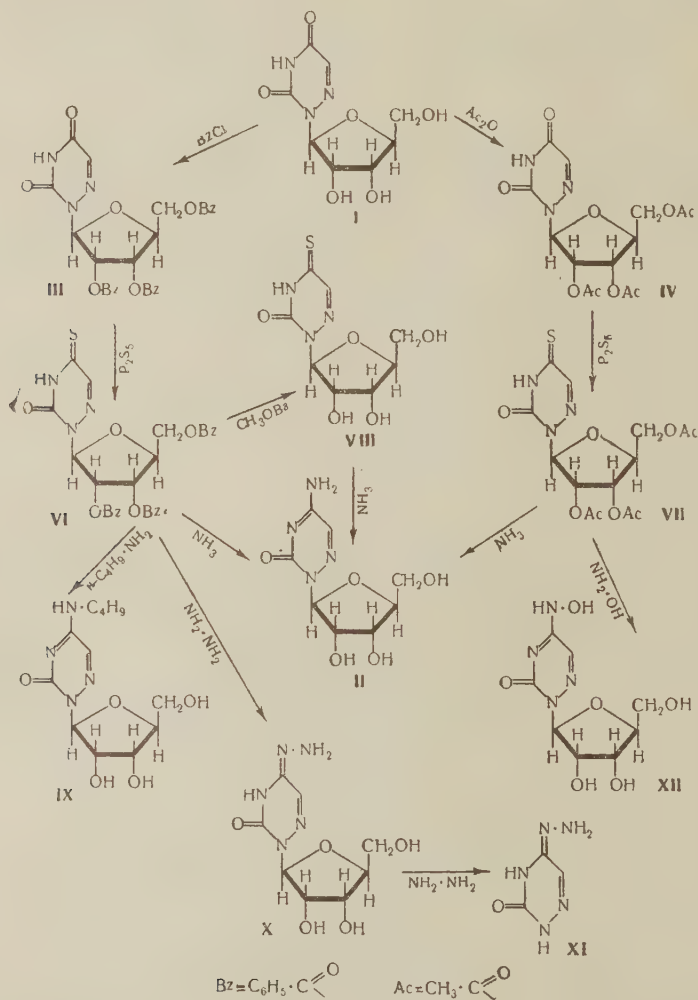
По литературным данным, при обработке уридина пятисернистым фосфором только одна гидроксильная группа в 4-м положении замещается атомом серы ⁽⁴⁾. Мы получили спектрофотометрически подтверждение этого факта и для производных 6-азауридина. Спектр тиоазауридина (VIII), полученного дебензоилированием трибензоил-4-тио-6-азауридина (VI), имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 244 и 332 мμ, что, по данным И. Йонаша, точно соответствует спектру 4-тио-6-азаурацила, тогда как 2-тио-6-азаурацил имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 266 мμ.

* Институт органической химии Академии наук УССР, Киев.

Нагреванием трибензоил-4-тио-6-азауридина (VI) с *n*-бутиламином был синтезирован *N*'-бутил-6-азацитидин (IX) (белая некристаллизуемая пена, *R_f* в системе А 0,70, в системе Б 0,78).

Найдено %: С 47,42; Н 7,01; N 18,77
 $C_{12}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: С 48,00; Н 6,71; N 18,66

Реакция трибензоил-4-тио-6-азауридина (VI) с гидразином в зависимости от условий приводила к различным продуктам. Были получены: 1) *N*'-амино-6-азацитидин (X) (желтая некристаллизуемая пена, *R_f* в си-



стеме Б 0,34, в системе В (*n*-бутанол — вода — уксусная кислота 5:3:2) 0,39, в системе Г (метилцеллосольв — вода (8:2)) 0,78).

Найдено %: С 35,58; Н 5,13; N 25,40
 $C_8H_{13}O_5N_3$. Вычислено %: С 35,60; Н 4,88; N 27,15

2) *N*'-амино-6-азацитозин (XI) (желтые иглы, разлагающиеся выше 240°, *R_f* в системе Б 0,24, в системе В 0,82).

Найдено %: С 28,19; Н 4,17; N 54,48
 $C_3H_5ON_5$. Вычислено %: С 28,30; Н 3,94; N 55,10

При взаимодействии парацетил-4-тио-6-азауридина с гидроксиламином образовался N'-окси-6-азацитидин (XII) (белые иглы с т. пл. 234—235,5°, Rf в системе А 0,14, в системе Б 0,43).

Найдено %: С 37,18; Н 4,54; N 21,38
C₈H₁₂O₆N₄. Вычислено %: С 36,92; Н 4,64; N 21,53

6-Азацитидин и его производные при кипячении в кислой среде постепенно превращаются в 6-азауридин (I). N'-амино-6-азацитозин при аналогичных условиях переходит в 6-азаурацил.

Были проведены предварительные опыты по исследованию влияния азацитидина на экспериментальные опухоли. Испытания проводились на мышах с асцитным раком и карциномой Эрлиха. В опытах с асцитным раком 6-азацитидин вводился внутривенно в физиологическом растворе в течение 8 дней начиная со второго дня по трансплантации в дозе по 250 мг/кг 10 мышам. Подобно 6-азауридину было обнаружено небольшое удлинение времени жизни леченных 6-азацитидином мышей по сравнению с контролем — на 17%. В опытах с карциномой Эрлиха 6-азацитидин вводился аналогичным образом в течение 9 дней, начиная с 4 дня после перевивки, группе в 10 мышей, которые были вскрыты на 15 день после инокуляции. Средний вес опухоли был 345 мг против 379 мг в нелеченном контроле. В другом опыте 6-азацитидин вводился подобным образом вместе с тиминалкиламином (9 × 250 γ/кг). Средний вес опухоли был 261 мг, по т-тесту значительно статистически снижен. Под действием 6-азауридина в аналогичном опыте тиминалкиламином вес опухоли снизился только до 314 мг. Как видно из опытов, 6-азацитидин в комбинации с тиминалкиламином заметно замедляет рост карциномы Эрлиха. В сравнении с ним синергическое влияние 6-азауридина с тиминалкиламином было значительно меньше. Подобно 6-азауридину, 6-азацитидин имеет очень низкую токсичность.

Более подробное сообщение по исследованию 6-азацитидина и его производных будет опубликовано в журнале Collection of Czechoslov. Chem. Commun.

Институт органической химии и биохимии
Академии наук ЧССР, Прага



Поступило
4 III 1961

[ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА]

- 1 F. Šorm, A. Jakubovič, L. Šlechta, Exper., **12**, 271 (1956); F. Šorm, I. Keilová, Exper., **14**, 215 (1958); J. Škoda, F. Šorm, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 1328 (1956); J. Škoda, J. Kára, Z. Šormová, F. Šorm, Biochim. et biophys. acta, **33**, 579 (1959); J. Gut, J. Morávek, C. Parkányi, M. Prytas, J. Škoda, F. Šorm, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 3154 (1959). J. Škoda, V. F. Hess, F. Šorm, Exper., **13**, 150 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 1330 (1957). ³ Biosynthesis of Nucleic Acids, G. B. Brown and P. M. Roll, The Nucleic Acids, II (E. Chargaff and J. N. Davidson, eds.), N. Y., 1955, p. 350. J. J. Fox, D. V. Praag, I. Wempen, I. L. Doerr, L. Cheong, E. Knoll, M. L. Eidinoff, A. Bendich, G. B. Brown, J. Am. Chem. Soc., **81**, 178 (1959).

В. М. БЕЛОУСОВ, Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ, М. Я. РУБАНИК
и А. В. ГЕРШИНГОРИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 10 XII 1960)

Процессу окисления пропилена в акролеин на закисно-медном контакте посвящено ограниченное число работ (¹⁻⁵). Целью настоящего исследования являлось получение данных о кинетике этого процесса с использованием наиболее пригодного для этой цели проточно-циркуляционного метода (⁶).

При изучении влияния внешней диффузии применялась методика, описанная ранее (⁷). Полученные данные, приведенные в табл. 1, показывают

Таблица 1

Окисление пропилена при разных линейных скоростях L потока газа
(скорость потока $253 \text{ см}^3/\text{мин}$; объем катализатора 4 см^3 ; $[\text{C}_3\text{H}_6] = 22-24\%$; $t = 379^\circ$,
содержание Cu 10 г на 1 л катализатора)

L , м/сек	Стационарные конц. в цикле, %			$W_1 \cdot 10^7$, моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.	$W_2 \cdot 10^7$, моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.	X_{O_2} , %	$S_{\text{C}_3\text{H}_6}$, %
	CO_2	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	O_2				
1,8	2,10	0,73	5,85	3,38	9,78	40	51
0,4	2,10	0,73	5,85	3,38	9,78	40	51

что изменение линейной скорости больше чем в 4 раза не сказывается на скорости образования акролеина (W_1) и углекислого газа (W_2), степени превращения кислорода (X_{O_2}) и избирательности процесса ($S_{\text{C}_3\text{H}_6}$). Следовательно в наших условиях кинетические данные не были искажены явлениями внешнего переноса.

Исследование кинетики процесса проводилось на контакте, содержащем $2,4 \text{ г}$ Cu на 1 л . Применявшийся карборундовый носитель, зернением $2-3 \text{ мм}$ обладал крупными порами (средний диаметр $6 \cdot 10^{-2} \text{ см}$), не создающими внутридиффузионных затруднений, что было экспериментально проверено методом дробления зерен.

Некоторые из полученных нами кинетических данных приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что скорости образования акролеина и углекислого газа пропорциональны концентрации кислорода и слабо зависят от концентрации пропилена. При неизменных содержаниях в цикле исходных веществ скорость понижается с увеличением концентрации продуктов окисления, что свидетельствует об их тормозящем действии.

Скорости образования акролеина и углекислого газа при постоянной концентрации пропилена описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$W_1 = \frac{k_1 [\text{O}_2]}{1 + b\Delta [\text{O}_2]}, \quad W_2 = \frac{k_2 [\text{O}_2]}{[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}]^{0,7}},$$

где $[\text{O}_2]$ — концентрация кислорода в цикле, $\Delta [\text{O}_2]$ — убыль концентрации кислорода, рассчитанная по разности между концентрацией кислорода

в подаваемой смеси и концентрацией его на выходе k_1 , k_2 и b — постоянные, зависящие от температуры. Член $b\Delta[O_2]$ в уравнении обусловлен тормозящим действием продуктов.

Таблица 2

Зависимость скорости образования акролеина (W_1) и углекислого газа (W_2) от содержания кислорода и пропилена в цикле и скорости потока (объем катализатора 8 мл)

Скорость потока, см³/мин	Стационарн. конц. в цикле, %				SC ₃ H ₆ , %	W ₁ ·10 ⁷ моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.	W ₂ ·10 ⁷ моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.	k ₁ ·10 ⁷	k ₂ ·10 ⁸
	O ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄ O	CO ₂					
t=335°; b = 2,6									
Катализатор 1									
258	3,05	97	0,19	0,17	76	0,455	0,408	0,07	0,09
303	6,15	94	0,30	0,20	81	0,845	0,565	0,08	0,09
279	13,85	95	0,51	0,35	81	1,325	0,908	0,08	0,09
229	5,70	51,8	0,33	0,27	79	0,702	0,575	0,08	0,10
278	5,90	24,4	0,28	0,27	76	0,723	0,697	0,08	0,11
285	5,80	11,45	0,24	0,35	67	0,640	0,927	0,07	0,13
Катализатор 2									
561	6,05	22,8	0,24	0,26	73	1,252	1,355	0,12	0,19
291	5,95	23,5	0,34	0,36	74	0,920	0,974	0,11	0,17
142	5,95	23,9	0,49	0,60	71	0,647	0,795	0,11	0,17
141	5,90	23,5	0,44	0,62	68	0,576	0,814	0,10	0,18
84	5,80	22,9	0,60	1,00	65	0,470	0,777	0,12	0,20
t=365°; b=3,85									
531	6,00	23,6	0,43	0,55	71	2,13	2,73	0,48	0,59
308	5,90	22,7	0,50	0,90	63	1,43	2,58	0,46	0,63
148	5,90	22,5	0,68	1,50	58	0,94	2,06	0,46	0,63
69	5,80	22,0	0,91	2,40	53	0,586	1,54	0,43	0,57

Рассчитанные по этим уравнениям значения констант скорости k_1 и k_2 приведены в табл. 2. Постоянство констант, при изменениях скорости потока в 7 раз и концентрации кислорода в 5 раз, свидетельствует о применимости указанных уравнений. Предложенные уравнения не содержат в себе концентрации пропилена, хотя, строго говоря, скорость и селективность окисления пропилена зависят от его содержания в смеси.

При увеличении концентрации пропилена избирательность несколько возрастает (рис. 1). При небольших изменениях содержания пропилена в смеси или при значительном его избытке, скорость и селективность остаются постоянными, и предлагаемые нами уравнения являются справедливыми.

Вычисленные по приведенным уравнениям теплоты активации образования C_3H_4O E_1 , углекислого газа E_2 в интервале $335\text{--}380^\circ$ оказались равными $E_1 = E_2 = 36 \pm 2,5$ ккал/моль; $b = 4,25 \cdot e - 10000/RT$.

Для выяснения вопроса о том, какой из продуктов тормозит реакцию, был использован метод удаления определенных продуктов из цикла (*) при содержании постоянной концентрации исходных веществ. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при удалении акролеина и воды скорость реак-

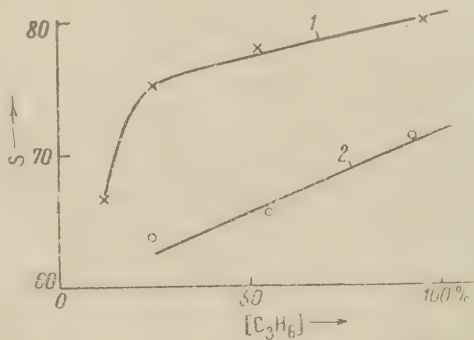


Рис. 1. Зависимость избирательности по пропилену ($S_{C_3H_4O}$) от концентрации пропилена при 335° (1) и 365° (2) и постоянной концентрации кислорода в цикле, равной 6%

Влияние продуктов реакции на скорость процесса
(объем катализатора 8 см³, [C₃H₆] = 19—21%)

[O ₂] на выходе, %	Стационарные конц. в цикле, %			Удаляемые продукты	SC ₃ H ₆ , %	W ₁ ·10 ³ , моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.	W ₂ ·10 ³ , моль·сек ⁻¹ на 1 мл кат.
	O ₂	C ₃ H ₄	CO ₂				

 $t = 335^\circ$, скорость потока 280 см³/мин

6,85	5,90	0,29	0,30	—	74±2	0,755	0,778
7,65	5,95	0,05	0,85	C ₃ H ₄ O, H ₂ O	72±2	1,94	2,22
7,65	5,80	0,07	нет	CO ₂ , H ₂ O, C ₃ H ₄ O	—	—	—

 $t = 365^\circ$, скорость потока 283 см³/мин

7,30	5,70	0,41	0,80	—	60±1	1,07	2,01
9,70	5,85	0,06	1,90	C ₃ H ₄ O, H ₂ O	67±1	3,39	5,00
9,70	5,95	0,05	нет	CO ₂ , H ₂ O, C ₃ H ₄ O	—	—	—
7,50*	5,70	0,45	0,90	—	60±1	1,28	2,56
8,25*	5,80	0,43	1,25	H ₂ O	—	—	3,57

* Скорость потока 307 см³/мин.

ции возрастала в 2,5—3 раза. При удалении всех продуктов степень превращения кислорода остается такой же, как и при удалении только C₃H₄O и H₂O. Следовательно, углекислый газ не оказывает заметного влияния на скорость реакции. При удалении только воды и неизменной концентрации акролеина скорость образования углекислого газа возрастала приблизительно в 1,5 раза.

Полученные нами данные подтверждают вывод О. В. Исаева и Л. Я. Марголис⁽⁵⁾ о зависимости скорости окисления пропилена от концентрации кислорода в первой степени. В то же время они не согласуются с выводом тех же авторов об отсутствии торможения процесса окисления пропилена продуктами реакции и о полном отсутствии влияния пропилена.

Следует отметить, что указанные авторы⁽⁵⁾ работали проточным методом, который при исследовании кинетики экзотермичных реакций менее пригоден, чем проточно-циркуляционный. При 335° удаление из цикла акролеина не приводило к повышению избирательности, что должно было бы происходить в случае протекания его доокисления. При 365°, в результате вымораживания C₃H₄O, избирательность несколько повышается; следовательно, при этой температуре в обычных условиях возможно доокисление акролеина. Эти данные подтверждают сделанный нами ранее вывод⁽⁴⁾ о преимущественно параллельном образовании акролеина и углекислого газа при низких температурах и параллельно-последовательном образовании углекислого газа при высоких температурах.

Авторы выражают благодарность Е. Н. Поповой, Д. Я. Нечипорук и М. В. Рыбаковой, принимавшим участие в выполнении исследования.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
9 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Попова, В. И. Беляев, Р. Н. Стукова, Изв. Вост. фил. АН СССР, № 7, 40 (1957). ² О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ЖОХ, 29, 1522 (1959). ³ О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 129, 141 (1959). ⁴ В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина, ДАН, 132, 1125 (1960). ⁵ О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 1, в. 2, 237 (1960). ⁶ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763 (1950). ⁷ М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко, Я. Б. Гороховатский, А. А. Белая, Е. Н. Попова, Г. Д. Щербакова, Укр. хим. журн., 22, 190 (1956). ⁸ Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко, ДАН, 125, 83 (1959).

Атомная доля железа, ат. %	Температура 700° К				Температура 800° К			
	фазовый состав	ΔG , ккал/г-ат.	ΔH , ккал/г-ат.	ΔS , э. ед./г-ат.	фазовый состав	ΔG , ккал/г-ат.	ΔH , ккал/г-ат.	ΔS , э. ед./г-ат.

0,338	β	-4,32±0,12	-5,42±0,41	-1,57±0,12	β	-4,13±0,12	-5,40±0,41	-1,57±0,12
0,43	$\alpha + \beta$	-4,08±0,16	-4,20±0,54	-0,45±0,8	γ	-4,07±0,19	-1,33±0,62	+3,4±0,8
0,5	$\alpha + \beta$	-3,84±0,16	-3,06±0,54	+1,1±0,8	$\alpha + \gamma$	-3,92±0,21	-1,63±0,75	+2,9±1,0
0,53	α	-3,71±0,16	-2,65±0,54	+1,7±0,8	α	-3,86±0,21	-1,75±0,75	+2,7±1,0

става прямая $E = A + BT$ проводилась на графике по экспериментальным точкам, значения коэффициентов A и B находились из графика.

В табл. 1 приведены уравнения $E = A + BT$ для электродов, представляющих собой сплавы различных составов.

Величина изменения химического потенциала железа при переходе 1 г-ат. железа из чистого металла в сплав определенного состава получается из известного соотношения:

$$\Delta\mu_{Fe} = -zFE,$$

где z — заряд иона-переносчика ($z_{Fe^{2+}} = 2$), F — число Фарадея ($F = 23064$ кал/в).

Парциальные изменения энтропии и энтальпии находятся из уравнений:

$$\Delta\bar{S}_{Fe} = -d\Delta\mu_{Fe}/dT = zFdE/dT,$$

$$\Delta\bar{H}_{Fe} = \Delta\mu_{Fe} + T\Delta\bar{S}_{Fe}.$$

Интегральные величины для образования грамм-атома сплава из чистых железа и теллура найдены по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$B = N_{Te} \int_0^{N_{Fe}} \bar{B}_{Fe} d \left(\frac{N_{Fe}}{N_{Te}} \right),$$

где B — интегральная величина (ΔG^* , ΔH , ΔS), \bar{B}_{Fe} — соответствующая парциальная величина железа, N_i — атомная доля i -го компонента. Интегрирование проведено графически в интервале $N_{Fe} = 0-0,51$ для температур 700 и 800° К.

Результаты, рассчитанные на 1 г-ат. сплава, представлены на рис. 2 и в табл. 2. На рис. 2 интегральные величины термодинамических функций для 800° К нанесены на график в зависимости от состава сплавов. В табл. 2 приведены эти величины для β -, γ -, α -фаз системы и для гетерогенного сплава состава $N_{Fe} = 0,5$. Данные для $N_{Fe} = 0,53$ получены экстраполяцией зависимостей $B(N_{Fe})$ от $N_{Fe} = 0,51$ в области гомогенности α -фазы.

Для получения интегральных величин при 800° К к этой температуре были экстраполированы зависимости $E(T)$, полученные экспериментально при более низких температурах для сплавов составов $N_{Fe} = 0-0,332$ и приведенные в табл. 1.

В табл. 2 приведены величины, отнесенные к стандартному состоянию «твердые железо и теллур». Для перехода к стандартному состоянию «твердое железо и жидкий теллур» должны быть использованы соответственно величины $\Delta H_{Te}^{пл} =$

* Для изобарно-изотермического потенциала мы принимаем обозначение G в соответствии с принятым в международной литературе.

$= 4,18$ ккал/г-ат., $\Delta S_{\text{Te}}^{\text{пл}} = \Delta H_{\text{Te}}^{\text{пл}} / T_{\text{Te}}^{\text{пл}} = 5,78$ э. ед./г-ат и $\Delta G_{\text{Te}}^{\text{пл}} = (4,18 - 5,78 \cdot 10^{-3} T)$ ккал/г-ат. (пренебрегая зависимостью $\Delta H_{\text{Te}}^{\text{пл}}$ от температуры). Значения температуры и теплоты плавления теллура взяты из (5).

Обсуждение результатов. Из данных табл. 2 видно, что энтропии образования из элементов α - и γ -фаз положительны, а β -фаза образуется с понижением энтропии. Энтальпия образования изменяется симбатно с энтропией, но остается отрицательной во всем интервале концентраций (рис. 2, табл. 2). Такой же ход энтропии и теплоты образования с изменением состава сплавов мы наблюдали в системе Fe — Sb (6). Совпадение кажется не случайным, если рассмотреть природу аналогичных фаз в обеих системах.

β -Фаза системы Fe — Te обладает структурой марказита, область существования фазы включает стехиометрический состав FeTe_2 ; FeSb_2 — стехиометрическое соединение со структурой марказита. γ -Фаза Fe — Te и ε -фаза Fe — Sb — бертоллидные фазы с дефектной структурой типа арсенида никеля. Области их существования не включают состава 1 : 1, идеального для решетки типа NiAs. Область существования γ -фазы Fe — Te дальше отстоит от состава 1 : 1 и вместе с тем имеет большую положительную энтропию образования, чем ε -фаза Fe — Sb. Это находится в согласии с предположением, сделанным нами в (6), о влиянии дефектов решетки типа NiAs на величину энтропии образования интерметаллической фазы.

Измерение э. д. с. цепей типа I в зависимости от температуры кроме определения величин термодинамических функций позволяет делать заключения о границах фазовых областей на диаграмме состояния. На границе фазовых областей зависимость $E(T)$ претерпевает излом. Для всех сплавов железа с теллуром составов $N_{\text{Fe}} = 0,35-0,51$ при одной и той же температуре (приблизительно 513°C) имеется излом, что подтверждает данные (2, 3) об эвтектоидном распаде γ -фазы на α - и β -фазы (рис. 1). На рис. 1 пунктиром показаны вероятные границы фазовых областей системы Fe — Te. Пунктир проведен с учетом полученных нами данных по э. д. с. и литературных данных (2, 3, 7).

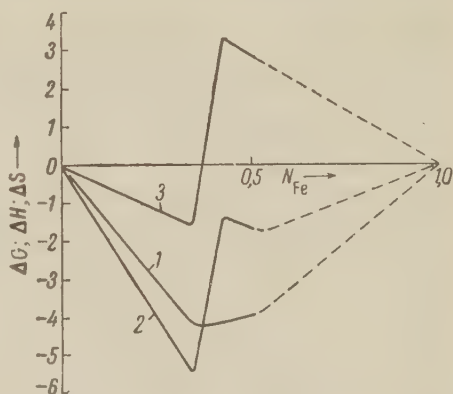


Рис. 2. Зависимость термодинамических функций от состава сплавов в системе Fe — Te при 800°K (пунктиром обозначена экстраполяция).

1 — $\Delta G \left(\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}} \right)$;
2 — $\Delta H \left(\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}} \right)$; 3 — $\Delta S \left(\frac{\text{э.ед.}}{\text{г-ат}} \right)$

Поступило
10 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

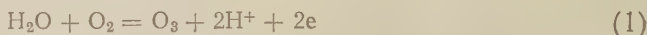
- ¹ А. В. Никольская, В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов, ДАН, 130, 1074 (1960).
- ² F. Gronvold, H. Haraldsen, J. Vihovde, Acta chem. Scand., 8, 1927 (1954).
- ³ S. Chiba, J. Phys. Soc., Japan, 10, 837 (1955).
- ⁴ M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 1958.
- ⁵ О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, 1954.
- ⁶ В. А. Гейдерих, А. А. Вечер, Я. И. Герасимов, ЖФХ, 34, № 12 (1960).
- ⁷ Л. Д. Дудкин, В. И. Вайданич, Физ. тверд. тела, 2, 1527 (1960).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

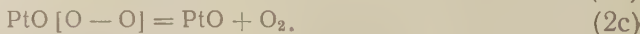
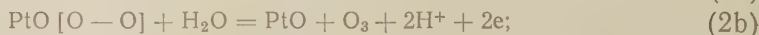
В. А. ЛУНЕНКО-БУРМАКИНА, А. П. ПОТЕМСКАЯ
и член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА
ИЗ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

О механизме анодного образования озона известно очень мало. По аналогии с его образованием в тихом разряде можно предположить брутто-схему $O_2 + O = O_3$ ⁽¹⁾. Более вероятно участие воды



с возможным промежуточным образованием ионов кислорода или радикалов. Исследование анодных кривых напряжения и состояния электродов привело ряд авторов ⁽²⁻⁴⁾ к заключению, что в анодном образовании O_2 и анодном окислении кислород участвует в виде поверхностных окислов. В частности, В. И. Веселовский с сотр. ⁽⁵⁾ предполагают для платиновых электродов при высоких перенапряжениях, отвечающих получению озона, образование высших окислов перекисного типа, которые с водой дают озон или кислород:



От (1) эта схема отличается тем, что выделяющийся на аноде кислород в образовании озона непосредственно не участвует. С другой стороны, мы раньше нашли ⁽⁶⁾, что при электролизе растворов $KHSO_4$ выход персульфата резко уменьшается при добавлении H_2O_2 и последняя оказывается главным источником анодного O_2 . По мере уменьшения концентрации H_2O_2 выход персульфата возрастает и симбатно растет доля кислорода из воды в анодном O_2 . Это позволяло предполагать, что высшие поверхностные окислы платины образуются не только по (2a) из воды, но также из перекисных соединений, например



и что эти перекисные соединения или их предшественники в анодной реакции также участвуют в образовании озона.

Для исследования анодного образования озона мы применяли тяжелый изотоп кислорода, которым уже раньше ^(2, 6-10) успешно пользовались для изучения анодных процессов.

Электролиз велся в сосуде, соединенном с вакуумной установкой для отделения озона и анализа анодного газа. Последний после вымораживания воды пропусклся через ловушку с 5% KJ , где озон улавливался и оттитровывался, а кислород измерялся по объему. Для изотопного анализа газ поступал в другую ветвь прибора, где после дополнительной осушки озон вымораживался, обезгаживался откачкой, очищался перегонкой в другой сосуд, где он размораживался и разлагался нагреванием до 150° . Анодный кислород и кислород из озона анализировались на содержание O^{18} в масс-спектрометре. Полнота разложения озона была проверена контрольными

опытами по увеличению давления в $1\frac{1}{2}$ раза (с точностью 5%) после нагревания сосуда, в котором собранный жидкий озон был испарен. Полнота разделения также была проверена: из смеси с O_2^{18} вымораживался озон, не содержащий избыточного O^{18} . Для определения O^{18} в H_2SO_4 и $KHSO_4$ они переводились в $PbSO_4$, который нагревался с обезгаженным углем при 700° . Получаемый CO_2 вводился в масс-спектрометр. Содержание O^{18} в воде также производилось в виде CO_2 после обмена с паром ⁽¹¹⁾. Тяжелая $H_2SO_4^{18}$ готовилась добавлением безводной кислоты к H_2O^{18} . Из нее $KHSO_4^{18}$ получался нейтрализацией с КОН. Электролит с содержанием 4—10 г моноадсерной кислоты (кислоты Каро) в 60—70 мл 5—6,5 М раствора H_2SO_4 в H_2O^{18} готовился растиранием 40 г порошка $K_2S_2O_8$ с 26 мл конц. H_2SO_4 при сильном охлаждении, после чего добавлялось 50 мл охлажденной H_2O^{18} . После стояния 1 час при 20° жидкость отфильтровывалась. Электролиз велся при 20° током в 4—7 а при напряжении 11 в, анодной плотности тока $1—1,5$ а/см² и объемной $0,1—0,2$ а/мл. Полый платиновый анод дополнительно охлаждался проточной водой. Перед опытом он промывался в азотной кислоте и повторно деполяризовался током в $0,1$ а/см². Определение $S_2O_8^{2-}$ и SO_5^{2-} в электролите производилось йодометрическим путем ^(12,13). В условиях опытов не образовывалось заметных количеств H_2O_2 , а озона конденсировалось в зависимости от условий опыта 2—6 мг/час при выделении кислорода около 1 л/час. При опытах с 4,5—6,8 М H_2SO_4 во время электролиза образовывалось 0,004—0,008 молей H_2SO_5 (на 40—60 мл) в результате гидролиза персульфата.

При электролизе насыщенных растворов $KHSO_4$ в H_2O^{18} или $KHSO_4^{18}$ в H_2O , а также 2,5 М H_2SO_4 в H_2O^{18} озон имел изотопный состав кислорода воды, а в сульфате состав кислорода не изменялся (табл. 1, опыты 1—3).

Таблица 1

Изотопный состав электролита, кислорода и озона

№ опыта	Состав электролита, моль/л	Продолжит. электролиза, час.	Ат. % O^{18} сверх природного					вычисл. O_3 по (1)
			в исходн. SO_4^{2-}	в конечн. SO_4^{2-}	в H_2O	в O_2	в O_3	
1	Насыщ. $KHSO_4$	4	0,85	0,85	0	0,01	0,02	0
2	То же	4	0	0	0,73	0,68	0,72	0,70
3	2,5М H_2SO_5	1	0	—	1,24	1,20	1,18	1,21
		2	0	0	1,24	1,18	1,18	1,21
4	4,5М H_2SO_4	1	0	—	0,76	0,62	0,69	0,67
		2	0	0,06	0,76	0,63	0,69	0,67
5	6,8М H_2SO_4	2	0	—	1,15	0,44	0,65	0,68
		3	0	0,28	1,15	0,54	0,75	0,73
6	5,5М H_2SO_4 + + 9,9 г H_2SO_5	1,5	0	—	1,18	0,25	0,59	0,60
		3,0	0	—	1,18	0,42	0,59	0,60
7	6,0М H_2SO_4 + + 8,7 г H_2SO_5	2	0	0,09	1,18	0,50	—	—
		3	0	0,12	1,18	0,41	0,66	0,67
		4	0	0,17	1,18	0,37	0,66	0,64
8	2,5М H_2SO_4 + + 5,8 г H_2O_2	1	0	0,03	1,00	0,28	0,52	0,52
9	2,6М H_2SO_4 + 3 г + H_2O_2	0,5	0	0,01	0,80	0,36	0,52	0,51

Раньше ^(6,6) было найдено, что в одновременно образующийся персульфат не входит кислород из воды. Эти данные исключают участие персульфата (или возможных его предшественников) в образовании озона. В согласии с этим добавление персульфата к электролиту не увеличивает выхода озона ⁽¹⁾.

При электролизе более концентрированной H_2SO_4 в H_2O^{18} анодный кислород разбавлен сульфатным кислородом в тем большей степени, чем выше концентрация кислоты, а озон имеет изотопный состав, промежуточный между O_2 и водой. Такой же промежуточный состав нашел А. Н. Фрумкин⁽²⁾ при электролизе раствора HClO_4 . С увеличением концентрации кислоты растет в ней доля O^{18} , переходящего из воды. Это вызвано не обменом, который в этих условиях идет очень медленно⁽¹⁴⁾, а гидролизом персульфата, при котором, как мы раньше нашли⁽¹⁰⁾, в образующийся сульфат входит кислород из воды. Этому гидролизу благоприятствует высокая концентрация кислоты. В результате его образуется легкая H_2SO_5 , анодное разложение которой разбавляет O_2^{18} легким кислородом. В опытах 4 и 5 с 4,5 и 6,8 М H_2SO_4 содержание O^{18} в озоне равно вычисленному из (1). Для более достоверной проверки этого уравнения мы увеличили разницу между изотопным составом анодного кислорода и воды, ведя электролиз с добавками кислоты Каро (опыты 6 и 7) или перекиси водорода (опыты 8 и 9). В опытах с H_2O_2 постоянная ее концентрация около 2% поддерживалась добавлением в электролит по каплям 80% H_2O_2 . Из табл. 1 видно, что во всех опытах с большой точностью соблюдается отношение 1 : 2 кислорода из воды и из анодного O_2 в образующемся озоне.

Из изложенных опытов следует, что образование озона и персульфата — два независимых параллельных процесса и что озон образуется согласно схематическому стехиометрическому уравнению (1). С учетом упомянутых выше электрохимических и других данных надо считать, что в этом процессе кислород участвует на самом деле в виде высших поверхностных окислов, согласно уравнению (2b), но эти окислы образуются не только из воды по (2a), а в присутствии перекисных соединений также (и даже главным образом) с участием последних, например по (3) в случае присутствия H_2O_2 . Из этих же окислов по (2c) образуется анодный O_2 одинакового с ними изотопного состава.

Как выше указывалось, ступени (3) и (2c) также объясняют преобладание кислорода из H_2O_2 в анодном O_2 , получающемся при электролизе растворов сульфата или серной кислоты в присутствии перекиси водорода. По-видимому, наши результаты можно объяснить лишь таким механизмом.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
23 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Briner, R. Halfeli, H. Pailard, *Helv. chim. acta*, **20**, 1510 (1957); E. Briner, A. Yalda, *Helv. chim. acta*, **24**, 1829 (1943). ² A. N. Frumkin, Intern. Committee Elektrochem., Thermodyn. and Kinetics (Proc. 9th Meeting, Paris, 1957), London, 1959, p. 396. ³ Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН, **108**, 107 (1956). ⁴ В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, **24**, 366 (1950); К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27**, 1163 (1953); Г. И. Борисов, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27**, 1195 (1953); Л. М. Волчков, Л. Г. Антонова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 441, 714 (1949); **27**, 512 (1953). ⁵ А. А. Раков, В. И. Веселовский и др., ЖФХ, **32**, 2703 (1958). ⁶ А. И. Бродский, И. Ф. Франчук, В. А. Луненок-Бурмакина, ДАН, **115**, 934 (1957). ⁷ К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ДАН, **111**, 637 (1957). ⁸ А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович и др., ДАН, **102**, 981 (1955). ⁹ М. А. Герович, Р. И. Каганович и др., ДАН, **114**, 1049 (1957). ¹⁰ И. Ф. Франчук, А. И. Бродский, ДАН, **118**, 128 (1958). ¹¹ А. И. Бродский, С. Г. Демиденко и др., Журн. анал. хим., **10**, 256 (1955). ¹² А. И. Бродский, А. С. Афанасьев, М. Г. Дикова, Журн. прикл. хим., **5**, 929 (1932). ¹³ И. А. Бодин, Зав. лаб., **7**, 1248 (1938). ¹⁴ T. C. Hoering, I. W. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., **79**, 56 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. МЯМЛИН, В. А. КИБАРДИН и Ю. Я. ГУРЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 XII 1960)

Вопрос о влиянии магнитного поля на движение жидких или твердых частиц в электролитах до сих пор мало изучен. Поэтому представляет интерес рассмотрение некоторых аспектов этого движения. Как будет показано ниже, скорость частиц в электролите под действием магнитного поля перпендикулярна скорости электрофореза и пропорциональна квадрату радиуса частицы. Известно, что скорость электрофореза пропорциональна радиусу частицы, поэтому полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы для более точного определения размеров частиц и для разделения их по величине. Кроме того, полученные результаты могут оказаться полезными при изучении структуры частиц — определения их вязкости, величины поверхностного заряда, твердости поверхностного слоя. Задачи подобного рода могут возникнуть, например, в биологии.

Итак, пусть частица, которую мы будем считать сферой радиуса a , помещена в раствор электролита, через который течет ток, создаваемый электрическим полем E . Перпендикулярно к E приложено магнитное поле H . Вдали от частицы поля E и H однородны и постоянны.

Введем сферическую систему координат с началом в центре капли и полярной осью z вдоль E . Азимутальный угол φ отсчитывается от плоскости xz , ось y направлена по H . В нашей системе отсчета частица покоится, а жидкость на бесконечности движется со скоростью U_0 .

Рассмотрим сначала случай, когда на частице не образуется поверхностного заряда. В предположении, что ток через частицу не течет, распределение потенциала вне ее дается формулой:

$$\varphi = (r + a^3/2r^2) E \cos \theta. \quad (1)$$

На единицу объема электролита, в котором протекает ток плотности

$$= -\kappa \operatorname{grad} \varphi, \quad (2)$$

действует объемная сила $F = \frac{1}{c} [jH]$. Используя (1) и (2), получаем для компонент силы:

$$F_r = \frac{\kappa EH}{c} \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) \sin \theta \cos \varphi; \quad F_\theta = \frac{\kappa EH}{c} \left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right) \cos \theta \cos \varphi; \quad (3)$$

$$F_\varphi = -\frac{\kappa EH}{c} \left(1 - \frac{a^3}{r^3} + \frac{3a^3}{2r^3} \sin^2 \theta\right) \sin \varphi.$$

Поскольку при практически достижимых полях скорость движения мала, движение носит существенно вязкий характер. В этом случае гидродинамическая система уравнений имеет вид:

вне капли

$$\nabla p = \mu \Delta v + F, \quad \operatorname{div} v = 0; \quad (4)$$

внутри капли

$$\nabla p_1 = \mu_1 \Delta \mathbf{v}_1, \quad \operatorname{div} \mathbf{v}_1 = 0. \quad (5)$$

Граничные условия при $r = a$:

$$v_r = v_{1r} = 0; \quad v_\theta = v_{1\theta}; \quad v_\varphi = v_{1\varphi}; \quad p_{rr} = p_{1rr}; \quad p_{r\theta} = p_{1r\theta}; \quad p_{r\varphi} = p_{1r\varphi}. \quad (6)$$

Кроме того, скорости внутренней и внешней жидкостей должны быть конечными соответственно при $r = 0$ и $r \rightarrow \infty$.

Как видно из (3), решение (4) и (5) естественно искать в виде

$$v_r = f(r) \sin \theta \cos \varphi; \quad v_\theta = g(r) \cos \theta \cos \varphi; \quad v_\varphi = \sin \varphi [h(r) + t(r) \sin^2 \theta]; \quad (7) \\ p = \mu s(r) \sin \theta \cos \varphi.$$

Для определения функций от радиуса получаем из (4) и (7) систему уравнений

$$f'' + 4f'/r - s' = 4\lambda (1/a^3 + 1/2r^3); \\ g'' + 2g'/r - 2g/r^2 - 2t/r^2 + 2f/r^2 - s/r = 4\lambda (1/a^3 - 1/r^3); \\ f' - 2g/r + 2f/r + t/r = 0; \quad h = -g; \\ t'' + 2t'/r - 6t/r^2 + 6\lambda/r^3 = 0; \quad (8)$$

здесь $\lambda = \frac{\kappa a^3}{4\mu c} EH$.

Движение жидкости внутри частицы описывается аналогичными уравнениями, если в (8) положить $\lambda = 0$.

Решая систему (8) обычными методами, получим выражения для скоростей и давления:

вне капли

$$f = \frac{k}{r^3} + \frac{L}{r} + U_0; \quad g = \frac{B-K}{2r^3} + \frac{L+\lambda}{2r} + U_0; \\ t = \frac{B}{r^3} + \frac{\lambda}{r}; \quad s = \frac{L+\lambda}{r^2} - \frac{4\lambda r}{a^3}; \quad h = -g; \quad (9)$$

внутри капли

$$f_1 = M + Nr^2; \quad g_1 = M + r^2 (2N + A/2); \quad t_1 = Ar^2; \quad s_1 = 10Nr; \quad h_1 = -g_1, \quad (10)$$

где A, B, \dots — константы интегрирования. В этих выражениях учтено требование конечности скорости при $r = 0$ и $r \rightarrow \infty$.

Определение констант интегрирования из граничных условий (6) приводит к системе уравнений

$$M + Na^2 = 0; \quad K/a^3 + L/a + U_0 = 0; \quad B/a^3 + \lambda/a = Aa^2; \\ \mu (K/a^5 + 2\lambda/a^2) = \mu_1 N; \\ \mu \left(\frac{3k-2B}{a^4} - \frac{\lambda}{a^2} \right) = \mu_1 \left(3Na + \frac{aA}{2} \right); \quad (11) \\ \frac{B-K}{2a^3} + \frac{L+\lambda}{2a} + U_0 = M + \left(2N + \frac{A}{2} \right) a^2; \\ Aa\mu_1 = -\mu \left[\frac{4B}{a^4} - \frac{2\lambda}{a^2} \right].$$

Решение этой элементарной, но громоздкой системы приводит к определению скорости частицы относительно электролита, равной по абсолютной величине в выбранной системе координат скорости электролита на бесконечности.

Оказывается, что частица движется в направлении, перпендикулярном электрическому и магнитному полям, со скоростью

$$U_0 = \frac{\kappa a^2 EH}{2\mu c} \frac{\mu + \mu_1}{2\mu + 3\mu_1}. \quad (12)$$

Это движение (магнитофорез) при $H = 10^4$ гаусс и $j = 10^3$ а имеет скорость порядка 0,1 см/сек, т. е. эффект имеет вполне наблюдаемую величину.

В работе (1) другими методами получено выражение для силы, действующей на твердую частицу, находящуюся в аналогичных условиях. Для случая идеально поляризованной частицы это выражение переходит в формулу

$$F = \frac{3V}{4c} \kappa EH, \quad (13)$$

где V — объем частицы. Вычисляя отсюда по формуле Стокса $F = 6\pi\eta a U$ скорость частицы, получаем

$$U'_0 = \kappa a^2 EH / 6\mu c, \quad (14)$$

что в точности совпадает с нашими результатами, если устремить μ_1 к бесконечности.

Пусть теперь частица имеет поверхностный заряд ε . В этом случае в электрическом поле она будет совершать электрофоретическое движение вдоль E , скорость которого в широких пределах значений ε по крайней мере на порядок выше скорости магнитофореза.

Полагая, что толщина образующегося двойного электрического слоя много меньше радиуса частицы, имеем для потенциала вне капли выражение

$$\varphi = \left[r + \left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\kappa E a} \right) \frac{a^3}{r^2} \right] E \cos \theta. \quad (15)$$

Здесь V_0 можно, как ясно из сказанного выше, положить равной скорости электрофореза (2):

$$V_0 = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu_1 + \varepsilon^2 / \kappa}. \quad (16)$$

Помимо объемного тока вне капли, существует еще объемный ток внутри капли, вызванный движением зарядов внутренней обкладки двойного слоя. Сила, действующая при этом на единицу объема капли, равна (3)

$$F_1 = \frac{1}{c} [\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{H}] = \frac{2V_0 \varepsilon H}{ac} \mathbf{e}_x, \quad (17)$$

где \mathbf{e}_x — орт в направлении оси x .

Сила, действующая со стороны магнитного поля на двойной слой, равна нулю, так как его обкладки имеют заряды противоположного знака и движутся в одном направлении.

Таким образом, уравнения (4) остаются без изменения, а в уравнениях (5) следует учесть силу (17).

Незначительными граничными эффектами, связанными с наличием поверхностного заряда, можно пренебречь, и условия (6) сохраняются.

В этом случае решения: вне частицы

$$\begin{aligned} v_r &= (K/r^3 + L/r + U) \sin \theta \cos \varphi; \\ v_\theta &= \left(\frac{B-K}{2r^3} + \frac{L+q}{2r} + U \right) \cos \theta \cos \varphi; \\ v_\varphi &= \left[-\left(\frac{B-K}{2r^3} + \frac{L+q}{2r} + U \right) + \left(\frac{B}{r^3} + \frac{q}{r} \right) \sin^2 \theta \right] \sin \varphi; \\ p &= \mu \left(\frac{L+q}{r^2} - \frac{4q}{R^3} r \right) \sin \theta \cos \varphi; \end{aligned} \quad (18)$$

внутри частицы ⁽³⁾:

$$\begin{aligned} v_{1r} &= (M + Nr^2) \sin \theta \cos \varphi; & v_{1\theta} &= (M + Ar^2/a + 2Nr^2) \cos \theta \cos \varphi; \\ v_{1\varphi} &= [-(M + Ar^2/2 + 2Nr) + Ar^2 \sin^2 \theta] \sin \varphi; \\ \rho_1 &= \mu_1 \cdot 10Nr \sin \theta \cos \varphi + n\mu_1 r \sin \theta \cos \varphi; \\ q &= 2\lambda \left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\kappa Ea} \right); & R &= a \left[2 \left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\kappa Ea} \right) \right]^{1/3}; & n &= \frac{2V_0 \varepsilon H}{ac\mu_1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Для определения констант получим из граничных условий систему уравнений, аналогичную (11), откуда найдем окончательное выражение для скорости магнитофореза

$$U = U_0 \left[1 + \frac{8\mu + 15\mu_1}{3(\mu + \mu_1)} \frac{\varepsilon V_0}{\kappa Ea} \right], \quad (20)$$

где U_0 определяется из (12), а V_0 из (16).

Из (20) видно, что наличие поверхностного заряда увеличивает скорость магнитофореза. Оценка показывает, что U может быть в 3—4 раза больше U_0 , однако по-прежнему оказывается возможным в (15) пренебречь U по сравнению с V_0 .

Если частица твердая, то внутри нее отсутствует ток, следовательно, отсутствует объемная сила (17). В этом случае расчет дает для скорости магнитофореза твердой частицы значение

$$U = U_0 (1 + \varepsilon V_T / \kappa Ea), \quad (21)$$

где V_T — скорость электрофореза твердой частицы ⁽²⁾:

$$V_T = \frac{\varepsilon Ed}{\mu + \varepsilon^2 d / a\kappa}, \quad (22)$$

d — толщина двойного слоя. Здесь еще не учтено, что сила, действующая со стороны магнитного поля на двойной слой, уже не равна нулю, так как одна из его обкладок неподвижна. Нетрудно показать, что поправка к скорости, вызванная этим поверхностным эффектом, на порядок меньше уже полученного значения.

Если вязкостью раствора μ в (22) можно пренебречь по сравнению с $\varepsilon^2 d / a\kappa$, то из (21) получим

$$U_T = 2U_0. \quad (23)$$

Из (23) видно, что в магнитном поле можно отделять незаряженные твердые частицы от незаряженных жидких.

В заключение авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР В. Г. Левичу за ценные обсуждения.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
2. XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. Leenov, A. Kolin, J. Chem. Phys., 22, 4, 683 (1954). ² В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. ³ В. Г. Левич, В. А. Мямлин, ЖФХ, 31, 2453 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. НОВИКОВ и Ю. С. РЯЗАНЦЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБЫХ ВОЛН ДАВЛЕНИЯ С ФРОНТОМ ПЛАМЕНИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 XII 1960)

Взаимодействие волн давления с фронтом пламени исследовалось экспериментально в работах ^(1,2) и теоретически в работах ^(3-7,10). Эксперименты показывают, что взаимодействие ударной волны с фронтом пламени может приводить к усилению ударной волны. В работах ^(6,7) найден коэффициент усиления ударной волны в случае релаксационного взаимодействия ударной волны с фронтом пламени. В работе ⁽¹⁰⁾ рассмотрен возможный механизм усиления слабой ударной волны в турбулентной зоне горения. Ниже проводится газодинамическое рассмотрение нерелаксационного взаимодействия слабых волн давления с фронтом пламени с учетом изменения скорости распространения пламени при изменении термодинамических параметров горючей смеси в слабой волне.

Рассмотрим случай, когда слабая волна давления догоняет фронт пламени (см. рис. 1а). После взаимодействия с пламенем по продуктам сгорания пойдет отраженная волна давления и энтропийная волна, а по горючей смеси будет распространяться прошедшая волна давления (рис. 1б). Эти возмущения с обеих сторон фронта пламени связаны уравнениями, получающимися варьированием условий, выражающих законы сохранения массы, импульса и энергии на фронте пламени имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_1 U &= \rho_2 (u_1 - u_2 + U); & p_1 + \rho_1 U^2 &= p_2 + \rho_2 (u_1 - u_2 + U)^2; \\ w_1 + U^2/2 &= w_2 + (u_1 - u_2 + U)^2/2. \end{aligned} \quad (1)$$

Варьируя и удерживая в коэффициентах при вариациях члены нулевого и первого порядка малости по U/c_1 , где U — скорость распространения пламени, c_1 — скорость звука, запишем эти уравнения в виде

$$\rho_1 \delta U + U \delta \rho_1^{\text{пр}} = \rho_2 (\delta u_1^{\text{пр}} - \delta u_2^{\text{пад}} - \delta u_2^{\text{отр}} + \delta U) + U \frac{c_2^2}{c_1^2} (\delta p_2^{\text{пад}} + \delta p_2^{\text{отр}} + \delta p_2^3);$$

$$\delta p_1^{\text{пр}} + 2\rho_1 U \delta U = \delta p_2^{\text{пад}} + \delta p_2^{\text{отр}} + 2\rho_2 U \frac{c_2^2}{c_1^2} (\delta u_1^{\text{пр}} - \delta u_2^{\text{пад}} - \delta u_2^{\text{отр}} + \delta U); \quad (2)$$

$$\delta w_1^{\text{пр}} + U \delta U = \delta w_2^{\text{пад}} + \delta w_2^{\text{отр}} + \delta w_2^3 + U \frac{c_2^2}{c_1^2} (\delta u_1^{\text{пр}} - \delta u_2^{\text{пад}} - \delta u_2^{\text{отр}} + \delta U).$$

Кроме того на волнах выполняются следующие соотношения: падающая волна давления

$$\delta S_2^{\text{пад}} = 0; \quad \delta u_2^{\text{пад}} = \frac{\delta p_2^{\text{пад}}}{\rho_2 c_2}; \quad \delta w_2^{\text{пад}} = \frac{\delta p_2^{\text{пад}}}{\rho_2}; \quad \delta p_2^{\text{пад}} = \frac{\delta p_2^{\text{пад}}}{c_2^2}; \quad (3)$$

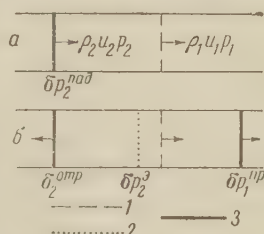


Рис. 1. 1 — фронт пламени, 2 — энтропийная волна, 3 — волна давления

отраженная волна давления

$$\delta S_2^{\text{отр}} = 0; \quad \delta u_2^{\text{отр}} = -\frac{\delta p_2^{\text{отр}}}{\rho_2 c_2}; \quad \delta \omega_2^{\text{отр}} = \frac{\delta p_2^{\text{отр}}}{\rho_2}; \quad \delta \rho_2^{\text{отр}} = \frac{\delta p_2^{\text{отр}}}{c_2^2}; \quad (4)$$

прошедшая волна давления

$$\delta S_1^{\text{пр}} = 0; \quad \delta u_1^{\text{пр}} = \frac{\delta p_1^{\text{пр}}}{\rho_1 c_1}; \quad \delta \omega_1^{\text{пр}} = \frac{\delta p_1^{\text{пр}}}{\rho_1}; \quad \delta \rho_1^{\text{пр}} = \frac{\delta p_1^{\text{пр}}}{c_1^2}; \quad (5)$$

энтропийная волна

$$\delta p_2^{\text{э}} = 0; \quad \delta u_2^{\text{э}} = 0; \quad \delta \omega_2^{\text{э}} = T_2 \delta S_2^{\text{э}} = -\frac{c_2^2}{\rho_2 (\gamma - 1)} \delta p_2^{\text{э}}. \quad (6)$$

Вариацию скорости распространения пламени δU находим, считая известной зависимость $U = f(p_1, T_1)$:

$$\delta U = \left(\frac{\partial f}{\partial p_1} \right)_{T_1} \delta p_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial T_1} \right)_{p_1} \delta T_1 = A \delta p_1; \quad A = \left(\frac{\partial f}{\partial p_1} \right)_{T_1} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{T_1}{p_1} \left(\frac{\partial f}{\partial T_1} \right)_{p_1}. \quad (7)$$

Подставив соотношения (3)—(7) в систему уравнений (2) и исключив из нее $\delta \rho_2^{\text{э}}$, найдем

$$\begin{aligned} & \left[(\rho_1 - \rho_2) A + \frac{U}{c_1^2} + (\gamma - 1) \frac{U}{c_2^2} - \frac{\rho_2}{\rho_1 c_1} \right] \delta p_1^{\text{пр}} = \\ & = \gamma \frac{U}{c_1^2} (\delta p_2^{\text{пад}} + \delta p_2^{\text{отр}}) - \frac{1}{c_2} (\delta p_2^{\text{пад}} - \delta p_2^{\text{отр}}); \\ & \delta p_1^{\text{пр}} = \left(1 + 2 \frac{U}{c_1} \right) (\delta p_2^{\text{пад}} + \delta p_2^{\text{отр}}) - 2 \frac{U c_2}{c_1^2} (\delta p_2^{\text{пад}} - \delta p_2^{\text{отр}}). \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда для величины акустической проводимости фронта пламени получим

$$\begin{aligned} \xi = \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} &= (\rho_1 - \rho_2) c_2 A + (\gamma - 1) \left(1 - \frac{c_1^2}{c_2^2} \right) \frac{U c_2}{c_1^2} + \\ & + 2 (\rho_1 - \rho_2) A [c_1 - (\rho_1 - \rho_2) A c_2^2] \frac{U c_2}{c_1^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Коэффициент отражения $k = \delta p_2^{\text{отр}} / \delta p_2^{\text{пад}}$ связан с величиной ξ соотношением $k = (1 - \xi) / (1 + \xi)$. Из системы (2) найдем также коэффициент преломления $l = \delta p_1^{\text{пр}} / \delta p_2^{\text{пад}}$, который равен

$$l = \frac{2}{1 + \xi_0} \left[1 + 2 (\rho_1 - \rho_2) A U \frac{c_2^2}{c_1^2} - \frac{B}{1 + \xi_0} \frac{U}{c_1} \right], \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \rho_2 c_2 / \rho_1 c_1 - (\rho_1 - \rho_2) c_2 A; \\ B &= \{ (\gamma - 1) (1 - c_1^2 / c_2^2) + 2 (\rho_1 + \rho_2) A [c_1 - (\rho_1 - \rho_2) A c_2^2] \} c_2^2 / c_1^2. \end{aligned}$$

Из формулы (9) видно, что акустическая проводимость фронта пламени в первом приближении представляет собой сумму, отдельные члены которой соответствуют различным физическим факторам. Первый член — акустическая проводимость контактного разрыва, эквивалентного пламени по величине скачка плотности. Второй член, содержащий физико-химическую константу A , учитывает влияние реакции пламени на слабые возмущения. Поскольку A , как правило, — величина положительная, второй член отрицателен и уменьшает акустическую проводимость пламени. Таким образом, уже в нулевом приближении качественно проявляется эффект, обусловленный изменением скорости распространения пламени в слабой волне. С уве-

личением A растет амплитуда отраженной и прошедшей волн. Третий член, имеющий первый порядок малости, учитывает энтропийную волну, отделяющую продукты сгорания, образовавшиеся до и после момента взаимодействия. Четвертый член учитывает изменение скорости распространения пламени в первом приближении.

Когда падающая волна движется навстречу фронту пламени, возмущение в горячей смеси складывается из падающей и отраженной волн давления, в продуктах сгорания — из прошедшей волны давления и энтропийной волны, а вариация скорости распространения пламени связана с возмущением давления соотношением $\delta U = A (\delta p_1^{\text{пад}} + \delta p_1^{\text{отр}})$. Формулы для акустической проводимости и коэффициента преломления в этом случае имеют вид

$$\zeta' = \frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2} - (\rho_1 - \rho_2) c_2 A \frac{c_2}{c_1} + (\gamma - 1) \left(1 - \frac{c_1^2}{c_2^2}\right) \frac{U c_2}{c_2^2} \frac{c_2}{c_1} - \\ - 2(\rho_1 - \rho_2) A U \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^3; \quad (11)$$

$$l' = \frac{1}{1 + \zeta_0'} \left[1 - 2(\rho_1 - \rho_2) A U \frac{c_2^2}{c_1^2} - \frac{B' U}{1 + \zeta_0' c_1} \right], \quad (12)$$

где $\zeta_0' = \rho_1 c_1 / \rho_2 c_2 - (\rho_1 - \rho_2) c_2 A c_2 / c_1$; $B' = [(\gamma - 1) (1 - c_1^2 / c_2^2) - 2(\rho_1 - \rho_2) c_2 A] c_2^2 / c_1^2$.

Формула (11) показывает, что при $A = 0$, как и в предыдущем случае, в нулевом приближении пламя имеет акустическую проводимость, равную акустической проводимости эквивалентного контактного разрыва. В отличие от случая (9), где отраженная и прошедшая волны были того же знака, что и падающая, формула (11) дает, что при достаточно малых A отраженная волна имеет знак, противоположный знаку падающей, а знак прошедшей совпадает со знаком падающей. При этом с возрастанием A амплитуда отраженной волны падает. В остальном физический смысл отдельных слагаемых в (11) аналогичен физическому смыслу соответствующих членов в (9). Представляет интерес предельный случай $\rho_1 \gg \rho_2$, соответствующий поверхностному горению конденсированного топлива. Из (9) видно, что при этом акустическая проводимость фронта горения всегда отрицательна и равна

$$\zeta_k = -(\rho_1 - \rho_2) c_2 A. \quad (13)$$

Следовательно, имеет место усиление отраженной волны.

Следует отметить, что применимость формул (9) — (13) ограничивается не слишком большими значениями постоянной A . В противном случае пламя под действием слабой волны могло бы генерировать волны конечной интенсивности, что выводит за рамки линейного рассмотрения.

Константа A является коэффициентом скорости распространения пламени при адиабатическом изменении давления в горючей смеси. Она может быть найдена, например, из формулы Зельдовича — Франк-Каменецкого для скорости распространения пламени⁽⁸⁾ или определена из эксперимента. В экспериментах обычно определяется зависимость скорости распространения пламени от начальной температуры при постоянном давлении или от давления при постоянной температуре. Получаемые при этом коэффициенты скорости распространения пламени по температуре и по давлению в разных условиях могут быть как положительными, так и отрицательными. Поэтому величина A может быть положительной, отрицательной и нулем.

В качестве примера рассмотрим горение метано-воздушной смеси. В соответствии с экспериментальными данными⁽⁹⁾, в этом случае зависимость скорости от давления является слабой. Поэтому можно считать, что A определяется только зависимостью $U = U(T_r)$. Для смеси, содержащей 10%

метана, при $T_0 = 20^\circ$, $P = 1$ атм.; $T_r = 2100^\circ$ $\Delta U/\Delta T = 0,2$ см/сек·град., а отдельные слагаемые в формуле (9) равны:

$$\frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} = 0,35; \quad (\rho_1 - \rho_2) c_2 A = 0,002; \quad (\gamma - 1) \left(1 - \frac{c_1^2}{c_2^2}\right) \frac{U c_2}{c_1^2} = 0,0009;$$

$$2 (\rho_1 - \rho_2) c_2 A \left[\frac{c_1}{c_2} - (\rho_1 - \rho_2) c_2 A \right] \frac{c_2}{c_1} \frac{U}{c_1} = 3,5 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, учет изменения скорости распространения пламени при взаимодействии в данном случае приводит к уменьшению акустической проводимости фронта пламени на 0,5%. Оценки показывают, что в некоторых случаях эта величина может достигать нескольких процентов. Этот эффект может играть существенную роль, если волна давления благодаря отражениям многократно пересекает фронт пламени.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Когарко, ЖТФ, 30, 1, 110 (1960). ² Г. Д. Саламандра, И. К. Севостьянова, ЖТФ, 29, 11, 1360 (1959). ³ Г. М. Бам-Зеликович, Теоретическая гидромеханика, Сборн. № 4, 1949; Сборн. № 9, 1952. ⁴ Боа Те-Чу, Сборн. Вопросы горения и детонационных волн, Четвертый симпозиум (международн.), М., 1958, стр. 411. ⁵ N. Manson, Proc. VII Int. Congr. Appl. Mech., 2, 187 (1948). ⁶ С. М. Когарко, В. И. Скобелкин, ДАН, 120, № 6, 1280 (1958). ⁷ С. М. Когарко, В. И. Скобелкин, А. Н. Козаков, ДАН, 122, № 6, 1046 (1958). ⁸ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, 1, 100 (1938). ⁹ Л. Н. Хитрин, Физика горения и взрыва, 1957. ¹⁰ К. И. Щелкин, Изв. АН СССР, Энергетика и автоматика, № 5, 86 (1959).

Б. Д. СУММ, Ю. В. ГОРЮНОВ, Н. В. ПЕРЦОВ и Е. Д. ЩУКИН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ РТУТИ ПО СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 XII 1960)

Существенным условием понижения прочности металлов под действием расплавленных адсорбционно-активных металлических покрытий является быстрое проникновение атомов расплава в зону предразрушения путем двухмерной миграции по дефектам кристаллической структуры и стенкам зародышевых микрополостей (¹, ²). В одном из последних сообщений мы описали развитие макроскопических трещин разрушения в цинковых пластинах под действием локально нанесенных небольших капелек ртути (³). Эти опыты впервые позволили непосредственно выявить роль миграции ртути в развитии трещины и связать кинетику ее роста со своеобразной конкуренцией двух процессов: распространения ртути по стенкам трещины к зоне предразрушения (поверхностная миграция) и впитывания ртути стенками трещины по всей ее длине (объемная диффузия).

В данной работе изучалось распространение ртути по свободной поверхности цинка (в отсутствие механических напряжений) *. Опыты проводились на пластинах технического цинка (98,7% Zn) толщиной 1,85 мм при комнатной температуре. Для удаления окисной пленки образцы протравливались в 12% азотной кислоте, далее промывались водой и погружались в ванну с 10% раствором аммиака, в которой находились в продолжение всего опыта.

Первая серия опытов была проведена на вертикально расположенных пластинах шириной 2,0—2,5 см и длиной до 30 см. Нижний конец пластины приводился в соприкосновение с ртутью, которая смачивала всю нижнюю кромку цинка. Ртуть бралась в достаточно большом количестве, с тем чтобы масса источника практически не уменьшалась в течение опыта («линейный источник с бесконечной емкостью»). Сразу же после достижения контакта цинка со ртутью вверх по поверхности пластины начинает распространяться очень хорошо видимое светлое матовое пятно с отчетливо очерченным фронтом. В первый момент — малую долю секунды — фронт пятна движется с относительно большой скоростью (порядка сантиметра в секунду); далее скорость его распространения быстро уменьшается. Визуальные отсчеты положения фронта-пятна производились через стенку ванны (стеклянного стакана) по масштабным меткам, нанесенным предварительно на образец. Серия таких опытов позволила установить хорошую количественную воспроизводимость результатов. Оказалось, что высота подъема пятна h является степенной функцией времени t (рис. 1).

Вторая серия опытов была проведена на квадратных горизонтально расположенных пластинах. Небольшая капля ртути — от нескольких десятых миллиграмма до нескольких десятков миллиграммов — наносилась в центр пластины («точечный», или, строго говоря, имеющий малый конечный радиус источник с конечной емкостью»). В этом случае процесс распространения

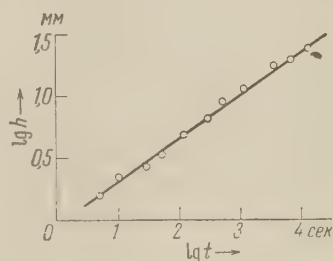


Рис. 1. Зависимость высоты подъема ртутного пятна от времени

* В работе принимала участие Г. И. Варичева.

ртути по поверхности цинка распадается на три последовательные отчетливо различимые стадии. Первая, самая кратковременная стадия (доли секунды) — это растекание капли. Капля превращается в «лужицу» с блестящей зеркальной поверхностью; размеры ее зависят, естественно, от массы ртути. Для навесок 10 мг радиус круга, который занимает ртуть по окончании стадии растекания, составляет 3—4 мм.

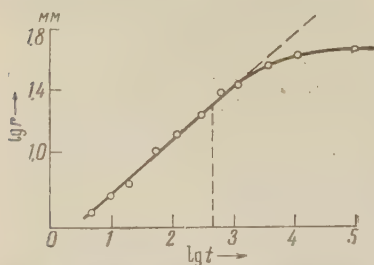


Рис. 2. Зависимость радиуса ртутного пятна от времени. Масса ртути $m = 10$ мг. Вертикальная пунктирная линия соответствует моменту исчезновения жидкой фазы ртути в центре пятна

Тотчас же вслед за окончанием растекания капли начинается вторая, основная, стадия, подобная описанному выше процессу распространения ртути по вертикальной пластине. Именно, от края зеркальной «лужицы» начинает распространяться светлое матовое пятно правильной круглой формы; в первый момент скорость перемещения фронта достигает ~ 1 см/сек; затем она закономерно падает. Через несколько минут (в зависимости от массы исходной

капли ртути) явно жидкая фаза ртути, сохранявшаяся в центральной части круга, иссыкает — исчезает зеркальный блеск; наступает третья стадия процесса. Пятно растет очень медленно; при этом нарушается характерная линейная зависимость логарифма радиуса пятна от логарифма времени, имевшая место на втором этапе. Через несколько часов рост пятна полностью прекращается. (Следует отметить, что при наличии сильно текстурированного слоя на поверхности пластины скорости распространения пятна вдоль и поперек волокон несколько различаются, и в результате пятно приобретает форму эллипса.) Рост радиуса пятна во времени для капли с массой 10 мг представлен на рис. 2 (отсчеты начаты через несколько секунд после наступления второй стадии). На рис. 3 приведена зависимость конечного радиуса пятна R (через 2 часа после нанесения капли) от исходной массы ртути.

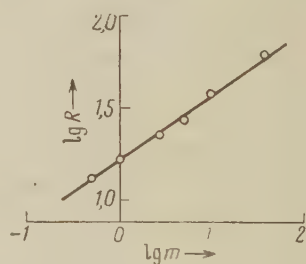


Рис. 3. Зависимость конечного радиуса ртутного пятна от массы ртути

Ряд опытов был проведен также при имитации на горизонтальной пластине «точечного источника с бесконечной емкостью»: при этом по мере иссыкания ртути в центральной части круга (перед окончанием стадии II) она добавлялась последовательно малыми порциями. Наконец, несколько опытов было поставлено для наблюдения вертикального распространения ртути от «точечного источника с бесконечной емкостью»: при этом образцами служили пластины, вырезанные в форме секторов с углом около 60° . Сектор располагался вершиной вниз, и вершина приводилась в соприкосновение с достаточно большой массой ртути. Опыты показали, что ход процесса (исключая стадию I) не зависит практически от того, расположена ли пластина горизонтально или вертикально.

Во всех случаях при использовании «источника с бесконечной емкостью» (а также на стадии II для источника с конечной емкостью) распространение фронта ртути описывается степенной функцией времени: $r \sim t^n$; в зависимости от условий опыта для показателя степени n наблюдаются значения приблизительно от 0,3 до 0,4.

Результаты этих опытов обнаруживают близкое сходство с данными о распространении трещин в цинковых пластинах при локальном нанесении ртути⁽³⁾: здесь наблюдаются те же стадии растекания капли, распространения ртути путем поверхностной миграции от источника, содержащего явно жидкую фазу ртути, и, наконец, медленного миграционного перерас-

пределах ртуты, имеющейся еще в тончайших поверхностных слоях, когда источника уже нет. Очевидно, что и в описываемых опытах с распространением ртуты по поверхности цинка в отсутствие механических напряжений кинетика процесса также определяется конкуренцией между поверхностной миграцией ртуты и ее впитыванием (диффузией) в объем цинка. В связи с этим интересно следующее обстоятельство: если вскоре после окончания стадии II поместить в центр пятна новую навеску ртуты, то эта добавка оказывается «аддитивной»: пятно принимает при этом такие же конечные размеры, как если бы сразу была взята суммарная масса. Однако при нанесении второй капли через 2—3 часа, когда уже полностью закончилась стадия III, аддитивности действия уже нет: если вторая навеска равна первой, размеры пятна практически не изменяются; если вторая навеска больше, то конечный радиус пятна приблизительно соответствует действию лишь одной большей капли.

Существенную роль объемной диффузии (впитывания) ртуты в кинетике ее распространения по поверхности цинка подтверждают и механические испытания. Ранее нами было показано, что пленка ртуты толщиной $\sim 1 \mu$ вызывает охрупчение цинка (²). В данной работе установлено, что если тотчас же после опыта подвергнуть пластину изгибу, то вся поверхность, охваченная ртутным пятном, покрывается сетью мелких трещинок. Если же изгибать образец не сразу после опыта, а через несколько часов, то такого поверхностного растрескивания не наблюдается; это означает, что почти вся ртуть, находившаяся на поверхности, успевает продиффундировать в объем цинка.

Следовало ожидать, что понижение прочности цинка в пределах распространяющегося пятна значительно ярче проявится при испытании тонких образцов. Соответствующая серия опытов была проведена на цинковой проволоке высокой чистоты (99,99% Zn) диаметром 0,6 мм и длиной 10—15 см. Образцы располагались в ванне вертикально и выдерживались в контакте со ртутью определенное время. Затем они извлекались из ванны и подвергались простейшему механическому испытанию: навивались с постоянной скоростью на круглый стержень диаметром 3 см. При данном радиусе кривизны использованная нами проволока легко изгибалась в отсутствие ртуты, не обнаруживая растрескивания. Образец навивался на стержень, начиная с верхнего, не затронутого ртутью конца. На определенном расстоянии от нижнего конца (как правило, именно в том месте, до которого успел дойти видимый фронт ртуты) образец обламывался. Опыты дали следующие результаты:

Время контакта образца со ртутью	1	5	20	60 мин.
Длина участка, ставшего хрупким	7	15	25	41 мм

Приведенные данные обнаруживают в целом ту же зависимость высоты подъема ртуты от времени, что и в случае, описанном выше (ср. рис. 1). Некоторые числовые расхождения связаны, по-видимому, с различием чистоты образцов, качества их поверхности и размера зерна.

Следует отметить, что распространение ртуты по поверхности цинка удавалось наблюдать только в том случае, когда опыты проводились в среде, предотвращающей образование окисной пленки. Оптимальные условия роста пятна получены при использовании 10—20% раствора аммиака. При уменьшении концентрации аммиака до 2,5—5% наблюдается некоторое замедление процесса. Применение в качестве среды, препятствующей окислению цинка, 5% раствора соляной кислоты и 5% раствора едкого натра показало практически такие же результаты, что и в случае 10% раствора аммиака.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, 111, 1284 (1956). ² Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Кристаллография, 4, 887 (1959). ³ Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, 136, № 6 (1961).

Д. Н. ШИГОРИН, Н. А. ЩЕГЛОВА и Н. С. ДОКУНИХИН

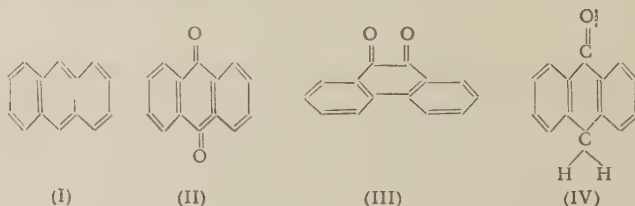
ПРОЯВЛЕНИЕ АУТОНОМИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ГРУППИРОВОК В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 XI 1960)

Квантово-механическое рассмотрение электронных уровней простых молекул с кратными связями показало, что процесс возбуждения связан с участием π - и p -электронов, хромофорных групп ($>C=C<$, $C=O$ и т. п.), на энергетическое состояние которых оказывают влияние заместители (ауксохромы). Так, в случае молекул, содержащих $C=C$ -связи (этилен и т. п.), наиболее вероятен $\pi \rightarrow \pi^*(N \rightarrow V)$ -переход: $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi\pi^*$. В соединениях, содержащих хромофоры с гетероатомами ($C=O$; $C=S$; NO_2 ; $-N=N-$, $-N=O$ и др.), наиболее вероятным переходом, дающим длинноволновое поглощение, является $n \rightarrow \pi^*(N \rightarrow Q)$ -переход, когда один p -электрон из несвязующей орбиты гетероатома переводится на разрыхляющую π -орбиту кратной связи: $\sigma^2\pi_x^2Y_z^2 \rightarrow \sigma^2\pi_x^2Y_z\pi_x^*$.

Следовательно, хромофорами называются группы атомов, постоянно связанные взаимным влиянием с другими частями молекулы и несущие основную ответственность за электронное возбуждение всей молекулярной системы.

Проявляется ли автономность электронных группировок (хромофоров) как в поглощении, так и в испускании (спектрах люминесценции)? С целью решения поставленной задачи нами были изучены спектры люминесценции целого ряда сложных молекул:



(антрахинон, тиюиндиг и их производные и др.) в слабых растворах n -парафиновых углеводородов ($C = 10^{-4} \div 10^{-5}$ мол/л $^{-1}$) при $T = 77^\circ$ К. Результаты исследований приведены на рис. 1.

Анализ полученных нами квазилинейных спектров люминесценции антрахинона (II), α - и β -моногоалоидпроизводных антрахинона; α -метил, α -фенил, α -метоксиантрахинона; фенантренхинона (III), антрона (IV) и др. (2^{-4}), показывает, что интенсивные полосы спектров, как и все соответственно взятые более слабые полосы, отстоят друг от друга на расстояние, в среднем равное 1664 см^{-1} (для III и IV 1686 см^{-1}), которое соответствует частоте валентного колебания хромофорной группы $C=O$ в основном электронном состоянии. Следовательно, в электронно-вибрационных спектрах отмеченной группы соединений колебательная структура характеризуется валентными колебаниями хромофорной группы $C=O$, несущей основную ответственность за электронное возбуждение системы ($n \rightarrow \pi^*$ -переход)

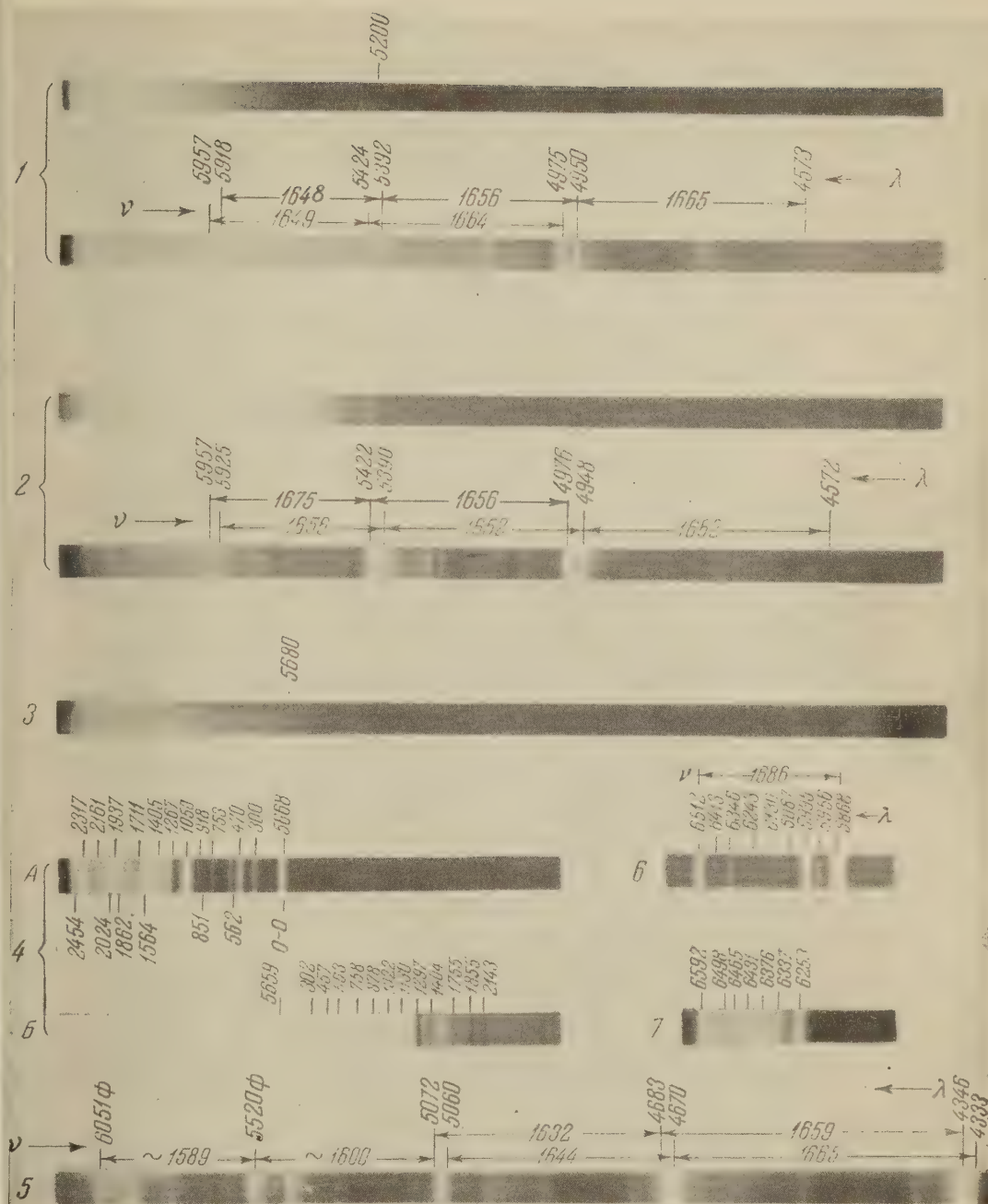
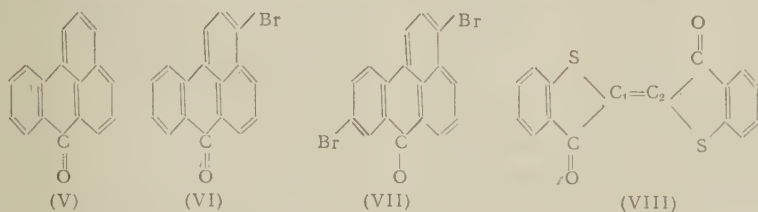


Рис. 1. Спектры люминесценции производных антрахинона в гептане при 77°K. а — $\lambda_{\text{Hg}} = 313 \text{ м}\mu$, б — $\lambda_{\text{Hg}} = 365 \text{ м}\mu$: 1 — α -хлорантрахинон; 2 — 1,8-диоксантрахинон; 3 — 1,5-диоксантрахинон; 4 — 1,4,5,8-тетраоксантрахинон (А — испускание, Б — поглощение), 5 — антрон (в гексане), коротковолновая часть спектра с $\lambda_{\text{нач}} = 4043 \text{ \AA}$ на снимке не показана; 6 — фенантренхинон, 7 — моноброммезобензантрон

не только в спектрах поглощения, но и в спектрах люминесценции. Для квазилинейных спектров антрахинона и ряда его производных не характерны частоты полносимметричных колебаний конденсированной ароматической системы, аналогичной антрацену. Напротив, в линейном спектре люминесценции антрацена (I), по данным Э. В. Шпольского и сотр. (1), тонкая колебательная структура характеризуется частотами полносимметричных колебаний конденсированной ароматической системы, ответственной за электронное возбуждение ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход). Далее, колебательная структура исследованных нами квазилинейных спектров люминесценции молекул: мезобензантрона (V), его бромпроизводных (VI, VII), тиоиндиго (VIII) и его производных (5) не характеризуется частотами валентных колебаний групп $C=O$, являющихся составными частями указанных соединений.



Спектры мезобензантрона и его производных (V—VII) характеризуются частотами колебаний ароматической конденсированной системы. Таким образом, в этих соединениях группа $C=O$ не ответственна за электронное возбуждение и, следовательно, не является хромофором для данных молекул. Электронное возбуждение в этих молекулах осуществляется π -электронной системой ароматических колец ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход). В квазилинейных спектрах поглощения и люминесценции тиоиндиго тонкая колебательная структура отчетливо характеризуется частотами валентного колебания группы $>C_1=C_2<$ (1540 см^{-1}), а не частотами группы $C=O$, как это имело место в антрахиноне и его производных. Следовательно, группа $C_1=C_2$ в тиоиндиго является хромофором, определяющим электронное возбуждение молекулы ($\pi \rightarrow \pi$ -переход) и поэтому ее частота валентного колебания так характерно проявляется в квазилинейных спектрах поглощения и испускания. Приведенные факты говорят о том, что в спектрах поглощения и люминесценции сложных молекул проявляется определенная автономность электронных группировок (хромофоров), несущих основную ответственность за электронное возбуждение; а частоты валентных колебаний хромофорных групп составляют основную характеристику колебательной структуры электронно-вибрационных (квазилинейных) спектров.

В сложных молекулах, содержащих несколько хромофорных групп, при возбуждении в данных условиях непосредственное участие принимает та из групп, которая обеспечивает наименьшую разность энергии между основным и первым возбужденным электронными уровнями системы ($h\nu_{\text{мин}} = E_{1,c} - E_{0,c}$). Выше было отмечено, что квазилинейные спектры сложных молекул, в которых проявляется автономность хромофорных групп, могут наблюдаться лишь при низких температурах в слабых растворах парафиновых углеводородов. В обычных же условиях электронные спектры сложных молекул характеризуются сильно размытыми полосами. Причина заключается в том, что в сложных молекулах взаимодействие движения электронов с колебаниями ядер особенно велико. В результате этого взаимодействия осуществляется превращение электронной энергии в энергию колебания ядер; и если в первоначальный момент времени колебательная энергия локализована на одной или нескольких степенях свободы, то в последующие моменты времени она перераспределяется внутри всей молекулы, что служит причиной размытия колебательной структуры спектра (6). Однако вероятность перераспределения энергии по колебательным степеням свободы зависит не только от общего запаса колебательной энергии системы, свойств среды, температуры, но и характера взаимодействия между отдельными

степенями свободы, определяемого особенностями химического строения молекул (сопряжение, компланарность и др.). В условиях низких температур (обуславливающих уменьшение запаса колебательной энергии и взаимодействия отдельных степеней свободы), при отсутствии взаимодействия люминесцирующих молекул с растворителем и между собой, а также относительно слабого взаимодействия хромофорной группы ($C=O$) с остальной частью молекулы (II—IV), энергия возбуждения, первоначально локализованная главным образом на электронных и колебательных уровнях хромофора ($C=O$), значительно медленнее будет перераспределяться по другим колебательным степеням свободы системы. Это значит также, что доля электронной энергии, превратившаяся при испускании в колебательную энергию, в основном будет распределена по колебательным уровням хромофорной группы, ответственной за возбуждение. Вследствие этого, тонкая колебательная структура спектра в значительной мере должна характеризоваться частотами собственных колебаний хромофорной группы, что находится в соответствии с выше приведенными фактами.

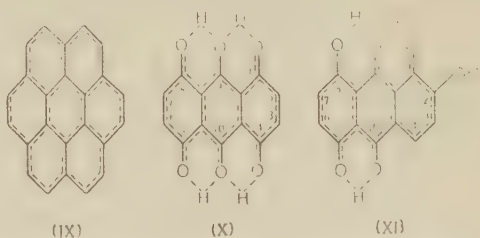
Наши исследования показали, что в спектрах люминесценции сложных молекул (в разбавленных растворах парафинов при низких температурах), содержащих две различные группы, возможно возбуждение спектров с электронными переходами (состояниями), соответствующими этим группам. В зависимости от условий возбуждения (λ , T , среда) можно получить то или другое, или оба одновременно электронных состояния и наблюдать два спектра (свечения). Так, в α -хлорантрахиноне содержатся две неравноценные карбонильные (хромофорные) группы: при возбуждении $\lambda = 365$ м μ наблюдается сплошной спектр ($\lambda_{нач} = 5200$ Å), по-видимому, обзванный электронному $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в $C=O$ -группе, расположенной по соседству с атомом хлора, а при возбуждении $\lambda = 313$ м μ сохраняется сплошной спектр и появляется новый спектр с тонкой колебательной структурой ($\lambda_{нач} = 4573$ Å, соответствующий электронному $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в свободной группе $C=O$ (рис. 1).

В молекуле 1,8-диоксидантрахинона также имеются две сильно различающиеся карбонильные группы. При возбуждении $\lambda = 365$ м μ наблюдается сплошной спектр ($\lambda_{нач} = 5516$ Å), а при возбуждении $\lambda = 313$ м μ , кроме этого спектра, появляется новый спектр с тонкой колебательной структурой ($\lambda_{нач} = 4572$ Å), соответствующий электронному ($n \rightarrow \pi^*$) переходу в свободной группе $C=O$. Карбонильная группа, участвующая в образовании водородной связи, требует меньшей затраты энергии на возбуждение по сравнению со свободной группой. Характер спектров люминесценции 1,5-диоксидантрахинона и 1-оксидантрахинона не зависит от частоты возбуждающего света. Влияние ауксохромов (Hal, OH, NH₂ и пр.) на спектры молекул проявляется в смещении и размытии полос, в перераспределении их интенсивности (в соответствии с принципом Франка — Кондона), а иногда в полном изменении колебательной структуры спектра (^{3,4}).

В α -оксипроизводных антрахинона группа OH образует с хромофорной группой $C=O$ водородную связь с преимущественным значением π -электронного взаимодействия. Если бы при образовании Н-связи главную роль играло акцепторно-донорное взаимодействие, то при возбуждении молекулы (с участием $n \rightarrow \pi^*$ -перехода) произошел бы разрыв водородной связи, что привело бы к потере люминесцентных свойств соединения. Это подтверждается резким ослаблением люминесценции у α -аминопроизводных антрахинона по сравнению с α -оксипроизводными. Установлено (⁷), что у ортоаминоазосоединений люминесценция отсутствует, в то время как ортоксизосоединения ярко флуоресцируют. При образовании внутри молекулярной Н-связи с участием аминогруппы условие компланарности выполняется недостаточно, поэтому в возбужденном состоянии возможно ослабление и даже разрыв водородной связи, вследствие нарушения акцепторно-донорного взаимодействия (в результате $n \rightarrow \pi^*$ -перехода) и мало эффективного участия NII группы в π -электронном взаимодействии системы.

Новым фактом, подтверждающим сохранение и упрочнение Н-связи у α -оксипроизводных антрахинона в возбужденном состоянии, а также сильное ее влияние на природу возбужденного состояния молекулы, является спектр люминесценции 1, 4, 5, 8-тетраоксиантрахинона, в котором каждая группа $C=O$ участвует в образовании двух водородных связей. В результате образуются четыре дополнительных квази-ароматических цикла с π -электронным взаимодействием в общей системе из семи циклов, которую можно назвать своеобразным квазикороненом (X)

Вибрационный анализ квазилинейных спектров поглощения и испускания этого соединения показал, что электронное возбуждение в молекуле осуществляется за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. В спектрах имеются частоты, сходные с частотами коронана, а также интенсивно проявляются полосы 1267, 1404, 1564, характерные для колебаний антрацена (^{8,9}). Колебательная структура спектра хинализарина (XI) также характеризуется частотами ароматической системы. В молекулах 1,4,5,8-тетраоксиантрахинона (X) и хинализарина (XI) в процессе возбуждения возникает новая хромофорная система, включающая циклы с Н-связями. Вследствие этого колебательная структура квазилинейных спектров не характеризуется частотами валентных колебаний группы $C=O$.



Анализ спектров люминесценции β -замещенных антрахинона (Br, J, R—O—C=O) позволяет сделать заключение, что (при соответствующих условиях возбуждения) интенсивность полосы комбинационного рассеяния хромофора ($C=O$) и интенсивность полосы, соответствующей $0''-0'$ -переходу в спектрах люминесценции, изменяются антибатно.

Рассмотренные факты подтверждают представление (¹⁰) о том, что в сложных молекулах могут осуществляться локальные многоцентровые электронные орбиты с участием некоторого ансамбля π -электронов, движущихся в поле непосредственно связанных между собой ядер, а дальнейшее окружение оказывает лишь определенное возмущение. Проявление автономии хромофорных группировок в спектрах поглощения и испускания сложных молекул, в зависимости от их химического строения и условий возбуждения, составляет предмет дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность акад. А. Н. Теренину за ценные советы при обсуждении настоящей работы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
2 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, УФН, 68, 51 (1959); 71, 215 (1960).
- ² Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, В. Н. Нурмухаметов, Н. С. Докунихин, ДАН, 120, 1242 (1958); Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 37 (1959).
- ³ Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, В. А. Пучков, ДАН, 132, 1372 (1960).
- ⁴ Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 778 (1960); ДАН, 133, 420 (1960).
- ⁵ Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 728 (1960).
- ⁶ Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, 1960.
- ⁷ Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ю. И. Козлов, В. А. Пучков, XII свещ. по спектроскопии, Тез. докл. Отд. физ.-мат. наук, АН СССР, М., 1960.
- ⁸ Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, № 1, 23 (1959).
- ⁹ E. Y. Bowen, V. Groscklehurst, J. Chem. Soc., 1954, 3875.
- ¹⁰ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 25, 737 (1951); 30, 2753 (1956); 32, 1739 (1958).
- ¹¹ Т. П. Болотникова, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 29 (1959).

С. Г. ЭНТЕЛИС, Р. П. ТИГЕР, Г. В. ЭППЛЕ и Н. М. ЧИРКОВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ДИФЕНИЛ-*м*-ТОЛИЛКАРБИНОЛА ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ
ПУТЕМ ГИДРИДНОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 XI 1960)

В последние годы было установлено, что ряд органических окислительно-восстановительных реакций включает стадию переноса отрицательно заряженного водорода. Исследованию механизма и кинетики этих реакций посвящены немногочисленные работы (¹⁻⁴). Подробней других была изучена реакция восстановления трифенилкарбинола (ТФК) алифатическими спиртами в среде водной H_2SO_4 . Для того чтобы установить, как меняется реакционная способность триарилкарбинолов со строением, нами была исследована кинетика восстановления изопропиловым спиртом следующего представителя ряда триарилкарбинолов — дифенил-*м*-толилкарбинола (ДФТК).

Реакция проводилась в среде H_2SO_4 при концентрациях кислоты от 44 до 64%, в диапазоне температур 40—60°. Концентрация ДФТК в реакционной смеси была около 10^{-4} моль/л, а *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ от 0,1 до 1,5 моль/л. Наблюдение за ходом превращения велось по убыли оптической плотности во времени при длине волны 410 мμ, соответствующей максимуму поглощения ионизированной формы ДФТК, по ранее описанной методике (⁶).

По аналогии с трифенилкарбинолом (^{1,4}) мы считали, что образовавшийся в результате ионизации ДФТК ион карбония Ph_2ToIC^+ в лимитирующей стадии принимает гидрид-ион от *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ по следующей схеме:



Нетрудно показать (⁴), что выражение для наблюдаемой эффективной константы скорости реакции имеет вид

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{ист}} \left(\frac{K_{\text{Ar}_3\text{CON}} c_0}{1 + K_{\text{Ar}_3\text{CON}} c_0} \right) \left(\frac{1}{1 + K_{\text{ROH}} h_0} \right) [\text{ROH}], \quad (2)$$

где $k_{\text{эф}}$ — наблюдаемая константа скорости первого порядка; $k_{\text{ист}}$ — константа скорости элементарного акта гидридного перехода; $K_{\text{Ar}_3\text{CON}}$, K_{ROH} — константы равновесия реакций протонизации карбинола и спирта ($K_{\text{Ar}_3\text{CON}} = [\text{Ar}_3\text{C}^+]/[\text{Ar}_3\text{CON}] c_0$; $K_{\text{ROH}} = [\text{ROH}_2^+]/[\text{ROH}] h_0$); c_0 , h_0 — отрицательные антилогарифмы функций кислотности Дено и Гамметта (⁵) соответственно.

Так как опыты проводились в избытке спирта и концентрация *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ практически не менялась в ходе опыта, наблюдаемая кинетика имитировала первый порядок. Значения эффективных констант находились по тангенсу угла наклона полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых.

Нами подробно изучена зависимость $k_{\text{эф}}$ от концентрации H_2SO_4 при разных концентрациях спирта. В табл. 1 приведены полученные значения эффективных констант скорости реакции при разных концентрациях спирта и кислоты в указанном интервале температур.

Как видно из табл. 1, величина наблюдаемой бимолекулярной кон-

станты $k_0 = k_{эф}/C_{сп}$ не остается постоянной с изменением концентрации $изол-C_3H_7OH$. Например, в области низких концентраций H_2SO_4 и низких температур значение k_0 падает с ростом концентрации спирта, что связано с влиянием спирта на кислотность среды ⁽⁵⁾. Это явление осложняет наблюдаемые закономерности, поэтому полученные значения $k_{эф}$ интерполировались к $C_{сп} = 0,1$ моль/л, при которой влиянием спирта на кислотность среды можно пренебречь ⁽⁶⁾.

На рис. 1 приведена зависимость $k_{эф}$ от концентрации кислоты при $C_{сп} = 0,1$ моль/л. Как видно из рис. 1, эта зависимость, так же как и для случая восстановления Ph_3COH ⁽⁴⁾, представляет собой кривую с экстремумом, положение которого (49,5% H_2SO_4) практически не зависит от температуры. Подобный вид зависимости $k_{эф}$ от концентрации H_2SO_4 является следствием того, что эффективная константа скорости реакции представляет собой сложную величину, в которую, наряду с истинной констан-

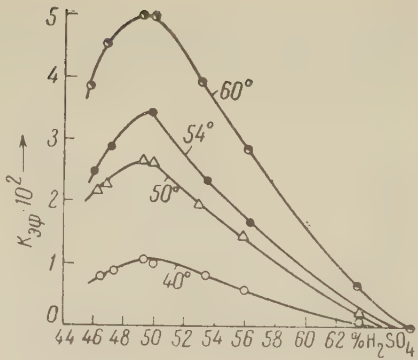


Рис. 1. Зависимость $k_{эф}$ от концентрации H_2SO_4 при разных температурах. $C_{сп} = 0,1$ моль/л

Таблица 1

40 °C				50 °C				54 °C				60 °C			
H_2SO_4 , %	$C_{сп}$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_0 \cdot 10^2$, л/моль·мин	H_2SO_4 , %	$C_{сп}$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_0 \cdot 10^2$, л/моль·мин	H_2SO_4 , %	$C_{сп}$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_0 \cdot 10^2$, л/моль·мин	H_2SO_4 , %	$C_{сп}$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_0 \cdot 10^2$, л/моль·мин
40,34	0,431	2,85	6,62	46,40	0,132	2,99	22,6	49,88	0,243	7,60	31,3	45,80	0,198	7,54	38,2
	0,635	3,22	5,17		0,198	2,76	13,9		0,315	11,05	35,1		0,199	8,16	41,0
	0,887	4,26	4,81		0,349	6,90	19,7		0,410	16,3	39,8		0,289	12,42	43,1
	1,234	5,30	4,30		0,651	10,60	16,2		0,765	21,4	28,0		0,517	14,49	28,1
					1,00	6,54	6,54		0,777	24,2	31,1		0,596	23,0	38,6
	0,162	4,38	8,52	46,80	0,095	2,53	26,7	46,31	0,135	3,88	28,8	46,80	0,158	7,86	50,0
	0,363	3,20	8,92		0,320	5,75	18,0		0,366	5,68	15,5		0,198	10,10	51,5
	0,634	5,18	8,18		0,422	6,45	15,3		0,453	11,2	24,8		0,298	12,65	42,5
	1,014	6,67	6,56		0,590	8,96	15,2		0,613	14,25	23,3		0,434	10,55	45,1
	1,397	7,60	5,44		0,965	14,3	14,8		0,620	18,2	29,3		0,575	20,70	36,0
	0,198	2,30	11,60	49,30	0,096	2,12	22,1	47,11	0,103	6,20	60,1	49,35	0,138	7,36	53,3
	0,209	2,13	10,20		0,278	6,45	23,2		0,202	6,67	33,0		0,224	10,80	48,3
49,82	0,595	6,10	10,25		0,396	10,30	26,0		0,410	11,7	28,6		0,281	13,40	47,7
	0,944	8,66	9,20		0,715	11,90	16,7		0,510	14,7	28,3		0,298	11,70	39,3
	1,144	9,02	7,91		0,776	16,55	21,4		0,617	15,2	24,7		0,410	17,70	43,2
	1,340	11,40	8,52										0,413	21,90	53,0
													0,581	26,50	45,0
													0,581	26,50	45,0
53,30	0,155	1,46	9,43	49,90	0,168	3,22	19,1	53,40	0,201	4,60	22,9	50,05	0,218	11,05	50,7
	0,325	3,53	10,80		0,226	5,40	23,7		0,374	9,90	26,5		0,271	13,30	49,0
	0,429	4,37	10,40		0,379	9,95	26,3		0,633	17,5	27,6		0,300	15,20	50,6
	0,919	7,13	7,77		0,628	14,60	23,3						0,391	21,80	55,17
					0,980	19,35	19,8						0,665	31,80	47,9
													0,671	36,60	54,5
55,90	0,083	0,73	8,74	55,90	0,201	6,45	32,1	56,12	0,144	2,39	16,6	50,80	0,185	8,05	43,5
	0,184	1,49	8,10		0,252	3,95	15,7		0,322	5,44	16,9		0,286	9,43	33,0
	0,202	1,62	8,03		0,405	11,30	27,9		0,405	6,75	16,7		0,415	20,7	49,9
	0,317	4,37	13,80		0,754	10,60	14,1		0,514	9,85	19,1		0,436	23,0	52,7
	0,321	4,18	13,00		1,00	16,50	16,5		0,620	12,05	19,4		0,593	30,8	52,0
	0,774	7,31	9,45												
	1,010	9,20	9,15												
	1,110	11,12	10,10												
	1,303	11,70	8,97												
	1,580	16,1	10,10												
55,90	0,183	1,02	5,56									56,10	0,134	3,68	27,4
	0,830	5,63	6,77										0,269	7,82	29,1
	0,422	2,78	6,60										0,276	8,17	29,6
	0,653	4,16	6,37										0,466	13,60	29,1
	0,821	4,90	5,97										0,780	24,80	31,8
	1,469	11,50	7,83												

гой, входят константы протонизации изопропилового спирта и ионизации ДФТК, а также кислотность среды. С ростом концентрации H_2SO_4 множитель $K_{Ar,COH} C_0 / (1 + K_{Ar,COH} C_0) = b$, характеризующий ход ионизации

Таблица 2

H ₂ SO ₄ , %	50 °C	50 °C	54 °C	60 °C	K _{эф} · 10 ³ , мин ⁻¹	Eэф, моль
46,0	0,75	2,15	2,40	4,00	17,7	
48,0	1,00	2,55	3,25	4,90	17,6	
49,0	1,10	2,70	3,45	5,05	16,1	
50,0	1,07	2,65	3,40	5,00	15,9	
52,0	1,20	2,70	3,70	4,30	15,6	
54,0	0,80	1,80	2,15	3,55	16,0	
56,0	0,65	1,47	1,75	2,90	15,5	

ДФТК, увеличивается, а множитель $1/(1 + K_{RON} h_0)$, характеризующий долю непротонизованной формы спирта, падает. Таким образом, величина $k_{эф}$ согласно уравнению (2), включающему оба множителя, представляет собой функцию с максимумом от концентраций H_2SO_4 .

В табл. 2 представлена температурная зависимость $K_{эф}$ и значения кажущейся энергии активации $E_{эф}$ при разных концентрациях H_2SO_4 при

$C_{сп} = 0,1$ моль/л. $E_{эф}$ падает с ростом концентрации кислоты, что находится в соответствии с представлением о механизме реакции (4).

Как видно из выражения (2), для вычисления константы скорости акта гидридного перехода $k_{ист}$ необходимо знать величины $K_{Ar,COH}$ и K_{RON} . В настоящей работе по уже описанной методике (5) были измерены при температурах константы основности ДФТК $K_B^{Ar,COH} = 1/K_{Ar,COH}$.

Таблица 3

Т-ра, °C	35	40	50	54	60
$pK_B^{Ar,COH}$	-6,16	-6,14	-6,095	-6,075	-6,05

$$\Delta H = (2100 \pm 100) \text{ кал/моль}; \Delta S = -21,5 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

Значение константы протонизации изопропилового спирта в нашем случае можно получить одновременно с истинной константой скорости гидридного перехода. Действительно, преобразуя уравнение (2) и заменив $k_{эф}$ на $k_0 [RON]$, нетрудно получить выражение

$$\frac{k_0}{b} = k_{ист} - \frac{k_0}{b} h_0 K_{RON} \quad (3)$$

Строя графически зависимость между $\frac{k_0}{b}$ и $\frac{k_0}{b} h_0$, получим прямую, отсекающую на оси k_0/b отрезок, равный $k_{ист}$. По наклону прямой найдем значение K_{RON} . На рис. 2 приведена зависимость $\frac{k_0}{b}$ от $\frac{k_0}{b} h_0$ для 40; 50; 54; 60° при $C_{сп} = 0,1$ моль/л. В табл. 4 приведены полученные нами значения истинных констант скорости гидридного перехода и значения констант основности изо- C_3H_7OH ($K_B^{RON} = 1/K_{RON}$).

Сопоставим полученные значения констант основности ДФТК и ТФК (1) с константами скорости акта гидридного перехода. Хотя введение одной метильной группы в

бензольное кольцо ТФК мало меняет свойства карбинола, $k_{ист} \cdot 10^3$, однако уже сейчас можно сказать, что

рост основности кар-

бинола, т. е. рост устойчивости соответствующего катиона, понижает его способность к присоединению гидрид-иона. Например, при 60° для ТФК $pK_B = -6,17$, $k_{ист} = 5,39 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек (4), для ДФТК $pK_B = -6,05$, $k_{ист} = 3,72 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек, т. е. рост pK_B на +0,12 единиц вызывает уменьшение логарифма константы скорости реакции: $\Delta \lg k_{ист} =$

Таблица 4

Т-ра, °C	40	50	54	60
$\frac{L}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	5,32	18,7	21,5	37,2
pK_B^{RON}	-3,14	-2,95	-2,87	-2,80

По данным табл. 4 вычислена величина истинной энергии активации $E_{\text{ист}} = 20300 \pm 600$ кал/моль и предэкспонент $A = 9,6 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек.

Интересно отметить, что здесь, так же как и в случае ТФК, значение предэкспоненциального множителя близко к числу соударений $Z_0 = 1,1 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек, вычисленному по формуле для идеального раствора, исходя из $r_{\text{RHO}} = 3,1 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Ag}^+\text{C}^+} \approx r_{\text{Ag}^+\text{CON}} = 4,5 \text{ \AA}$.

Противоречащие теории абсолютных скоростей реакций факты появления «нормальных» предэкспонентов в реакциях многоатомных полярных молекул в жидкой фазе известны давно (7), но до сих пор еще не нашли должного объяснения. Можно указать две возможные причины увеличения предэкспоненциального множителя в указанных выше случаях. Во-первых, наличие электростатического взаимодействия ион—диполь или диполь—диполь может значительно увеличить вероятность столкновения реагирующих частиц. Во-вторых, взаимодействие реагирующих молекул с растворителем может привести к уменьшению вращательных степеней свободы, наличием которых и определяются малые значения предэкспонентов в случае реакций многоатомных молекул *. Выражение для истинной константы скорости имеет вид

$$k_{\text{ист}} = 9,6 \cdot 10^{11} e^{-20300/RT}. \quad (4)$$

Из температурной зависимости константы основности были найдены теплота реакции протонизации спирта $\Delta H = 8100 \pm 1000$ кал/моль и значение $\Delta S = +11,4 \pm 0,1$ кал/моль·град. Полученная величина ΔH протонизации *изо*-C₃H₇OH удовлетворительно согласуется с ранее полученными нами данными (4). Подставляя полученные значения $k_{\text{ист}}$, $K_{\text{Ag}^+\text{CON}}$ и K_{RHO} в уравнение (2), получим формулу для вычисления наблюдаемой бимолекулярной константы

$$k_0 = 9,6 \cdot 10^{11} e^{-20300/RT} \left[\frac{2,08 \cdot 10^{-5} e^{-2100/RT} c_0}{1 + 2,08 \cdot 10^{-5} e^{-2100/RT} c_0} \right] \left[\frac{1}{1 + 3,09 \cdot 10^2 e^{-8100/RT} h_0} \right]. \quad (5)$$

Значения k_0 для 40° С, вычисленные по уравнению (5) и полученные экспериментально, представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, опытные

Таблица 5

H ₂ SO ₄ , %	55,90	53,20	49,80	49,34	47,40	46,40
$K_0 \cdot 10^3$, $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	<div> <div> <div>л</div> <div>моль·сек</div> </div> <div> <div>выч.</div> <div>опытн.</div> </div> </div>					
	0,995	1,49	1,79	1,78	1,55	1,31
	1,05	1,50	1,67	1,83	1,50	1,33

и вычисленные значения практически совпадают. Таким образом, положенное в основу работы предположение о том, что лимитирующей стадией является взаимодействие ионной формы дифенилтолилкарбинола с молекулой *изо*-C₃H₇OH, правильно.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. D. Bartlett, J. D. McCollum, J. Am. Chem. Soc., 78, 1441 (1956).
² R. Stewart, Canad. J. Chem., 35, 766 (1957). ³ R. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 79, 3057 (1957). ⁴ С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, ДАН, 136, № 3 (1961). ⁵ N. C. Deo, J. J. Jaryzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955). ⁶ С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, ДАН, 130, 826 (1960). ⁷ Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, 1937.

* Последнее соображение было высказано проф. Н. Д. Соколовым в выступлении на совещании по гетеролитическим реакциям в мае 1960 г. в Киеве.

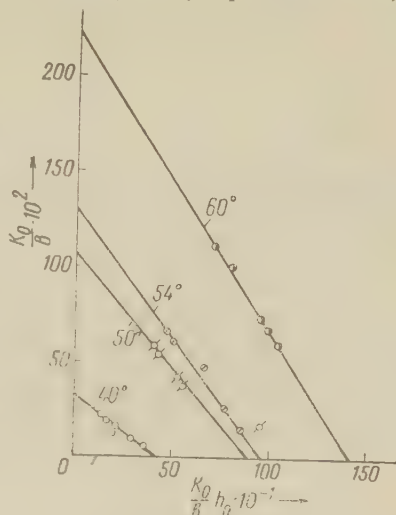


Рис. 2. Графическое определение значений $k_{\text{ист}}$ и pK_{RHO}

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. И. ГАЛАНТ

К ВОПРОСУ О КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЛАХ МАГНИЯ В СТЕКЛЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IX 1960)

Исследование закономерностей изменения показателя преломления стекол позволило установить (¹⁻⁴), что в стеклах, как и в кристаллах, бор и алюминий образуют с кислородом полиэдры, которые, правда, не дают строго симметричных построек. В зависимости от химического состава стекла координационные числа алюминия и бора могут иметь переменные значения (4,6 для алюминия и 3,4 для бора) и этим обусловить существенные отличия

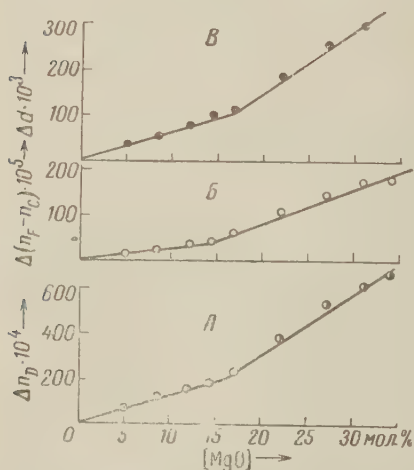


Рис. 1. Изменение свойств стекла состава $13\text{Na}_2\text{O} : 87\text{SiO}_2$ при замене SiO_2 на MgO . А — приращение показателя преломления, Б — приращение средней дисперсии $\Delta n_F - n_C \cdot 10^5$, В — приращение плотности $\Delta d \cdot 10^3$

в значениях показателя преломления, что обнаруживается в появлении изломов на кривых показатель преломления — состав стекла. Пока остается открытым вопрос о координационных числах элементов второй группы периодической системы, в частности магния, в стекле. Одни (^{1,5}) считают, что координационное число магния в стекле равно 4. Другие (^{6,2}) обращают внимание на двойственную природу магния в стекле, где он способен проявлять кислотные или основные свойства (⁶) и по-разному влиять на показатель преломления (²). Из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных не делаются прогнозы о вероятных координационных числах магния в стекле.

В настоящем исследовании определены показатель преломления (n_D), средняя дисперсия ($n_F - n_C$), плотность (d^{20}) магнезиальных стекол и показатель преломления стекол с другими элементами основной подгруппы второй группы периодической системы состава $13\text{Na}_2\text{O} - x\text{MO} - (87 - x)\text{SiO}_2$, где $\text{MO} - \text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$ или BaO , x — количество окисла MO от 5 до 34 мол. %.

Как видно из рис. 1, ход изменения свойств силикатного стекла от замещения SiO_2 на MgO , при постоянном содержании Na_2O , однотипен и выражен двумя прямыми с разным углом наклона. При этом для группы стекол, у которых содержание $\text{MgO} > \text{Na}_2\text{O}$, угол наклона больше, чем у стекол, содержащих $\text{MgO} < \text{Na}_2\text{O}$. Иначе говоря, в пределах системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, в зависимости от величины отношения $\text{MgO} : \text{Na}_2\text{O}$, магний может двояко влиять на показатель преломления, среднюю дисперсию и плотность стекла.

Среди стекол с элементами основной подгруппы второй группы периодической системы своеобразный ход изменения свойств стекол с изменением

их состава характерен только магниальным. Так, приращение показателя преломления силикатного стекла при замене SiO_2 на BeO , CaO , SrO или BaO имеет, в пределах изученных концентраций, прямолинейный ход (рис. 2). В то же время замена SiO_2 на MgO вызывает излом прямой в точке, отвечающей повышенному в сравнении с Na_2O содержанию MgO .

Двойственный характер влияния магния на свойства силикатного стекла находит удовлетворительное объяснение, если исходить из предположения, что магний в стекле, как и в кристаллах, может иметь два значения координационного числа 6 и 4. С кристаллохимической точки зрения, учитывая величину отношения ионных радиусов магния и кислорода (0,56), координационное число магния равно 6 (периклаз, форстерит, диопсид). Однако в кристаллических решетках веществ, обладающих щелочными свойствами, оно понижено и равно 4 (мелилит, окерманит, шпинель). Понижение координационного числа, как известно, вызывает уменьшение показателя преломления и плотности (рост молекулярного объема) вещества. Поэтому вполне правдоподобно допущение, что в случае, когда содержание щелочей превышает содержание окиси магния в стекле, имеются условия для формирования тетраэдров $[\text{MgO}_4]$ при помощи дополнительных ионов кислорода, вносимых щелочными окислами. Наоборот, при избытке MgO относительно Na_2O часть магния образует только октаэдры $[\text{MgO}_6]$, что определяет рост показателя преломления и плотности стекла. Сказанное выше подтверждается также данными сравнения (табл. 1) значений парциальных свойств окиси

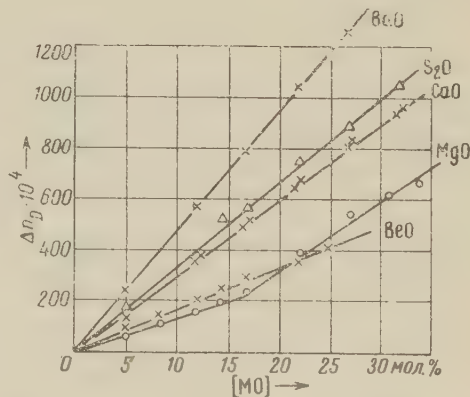


Рис. 2. Приращение показателя преломления стекла состава 13 Na_2O : 87 SiO_2 при замене SiO_2 на MO

Таблица 1

	n_D	$n_F - n_C$	Молек. объем, см ³ /моль
MgO в стекле I	1,64	0,01220	11,6
II	1,57	0,01030	14,8
Периклаз	1,737	0,01376	11,5
MgO в шпинели	1,67	0,01234	14,7

магния в стекле, когда отношение $\text{MgO} : \text{Na}_2\text{O}$ больше 1,3 (I) или меньше 1,3 (II), со свойствами периклаза (координационное число катиона 6) и парциальными свойствами окиси магния в шпинели (координационное число магния 4). Приближенные парциальные свойства магния в стекле и в шпинели рассчитаны по методу ⁽²⁾ с использованием литературных данных о свойствах кристаллов ⁽⁷⁻¹⁰⁾.

При всей условности предпринятых расчетов можно видеть, что разность значений свойств периклаза и MgO в шпинели количественно близка разности значений I и II свойств магния в стекле. По-видимому, значения I отражают свойства магния в стекле при координационном числе 6, а значения II — при координационном числе 4.

Двойское значение координационного числа, ответственное за разное влияние магния на показатель преломления и плотность силикатного стекла, определяет, вероятно, и двойственную его химическую природу в стекле,

где он, подобно алюминию, способен проявлять кислотные или основные свойства.

В заключение автор выражает свою признательность В. С. Молчанову за любезное предоставление образцов стекла для исследования.

Поступило
4 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Демкина, Исследование зависимости свойств стекол от их состава, 1958. ² А. А. Аппен, ЖПХ, 24, № 9, 904 (1951); 24, № 11, 1122 (1951); 25, № 12, 1241 (1952); 26, № 1, 9 (1953); 26, № 6, 569 (1953). ³ Е. И. Галант, Тр. 3 совещ. по стеклообразному состоянию, Изд. АН СССР, 1960. ⁴ Е. И. Галант, А. А. Аппен, ЖПХ, 31, № 10, 1741 (1958). ⁵ R. Roy, J. Am. Chem. Soc., 72, № 7, 3307 (1950). ⁶ N. J. Kreidl, Glasi. Ber., 7, 313 (1929). ⁷ R. E. Stephens, J. H. Malitson, J. Res. Nat. Bur. Stand., 49, № 4, 249 (1952). ⁸ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ⁹ C. Majer, J. Opt. Am. Soc., 48, № 9, 629 (1958). ¹⁰ Schlossmacher, Zs. Kryst., 70, 370 (1931).

Г. Г. МАРТИНСОН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ МЕЛОВЫХ ПЛАСТИНЧАТОЖАБЕРНЫХ
РОДА *TRIGONIOIDES* В КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЗИИ

(Представлено академиком Н. М. Стреховым 6 XII 1960)

В 1936 г. появились в печати первые сведения о находках раковин очень своеобразных скульптурированных пластинчатожаберных из нижнемеловых континентальных осадков серии Нактоинг в Южной Корее и серии Вакино в Японии. Эти пластинчатожаберные были отнесены палеонтологами Кобаяси и Сузуки (⁷) к новому роду *Trigonioides*. Впоследствии представители данного рода были включены Коксом (¹) и Кобаяси (⁹) в самостоятельное семейство *Trigonioididae*.

Своеобразное строение замковых зубов у *Trigonioides*, хорошо выраженная скульптура створок, свойственная скорее морским, но не пресноводным моллюскам, вызвали большие споры среди ученых о систематическом положении данных двустворчатых.

Из работ палеонтологов Кобаяси и Сузуки (^{6,7,10}), Матсумото (⁸) и Ота (⁹) известно, что раковины разнообразных *Trigonioides* обнаружены в меловых отложениях Японии, Южной Кореи и в северной части Северо-Восточного Китая. В 1937 г. представители этого рода были описаны Оффэ (⁵) из сеноманских отложений Муонг-Фалана, в Лаосе. В 1953 г. *Trigonioides* были нами впервые описаны под названием *Protoipio* из санишандинской свиты сеноманского возраста Монголии (¹). Несколько позже ряд новых видов этого рода был описан из сеномана Восточной Ферганы (²).

За последнее время число месторождений *Trigonioides* на территории Средней Азии значительно увеличилось. Раковины этих интересных пластинчатожаберных сейчас известны из районов Чит-Иргиза в Казахстане, Антабая на Тянь-Шане, из различных районов Ферганской депрессии и с западных отрогов Гиссарского хребта.

На много увеличилось количество видов, описанных из Юго-Восточной Гобийской депрессии и Гобийского Алтая (³). Советско-китайская палеонтологическая экспедиция собрала в 1959 г. большое количество экземпляров *Trigonioides alashanica* sp. n. в районе Маорту, во Внутренней Монголии. Палеонтологи Гу Чжи-вей и Юй Цзин-шэн определили разнообразных *Trigonioides* из Сунляосской низменности (провинции Гирин), из района Ту-Шюнь (провинции Юньнань) и из западного Тибета.

Большое количество новых находок раковин *Trigonioides* в различных районах азиатского материка позволяет в настоящее время уточнить их стратиграфическое положение и затронуть вопрос о расселении этих пластинчатожаберных.

Наиболее древние *Trigonioides* появляются в отложениях нижнего мела (гетерив-баррем) Японии, Южной Кореи и северной части Северо-Восточного Китая, где они представлены *Trigonioides kodairai* Kob. et Suz., а также в Монголии, где в верхней части дзунбаншской свиты найдены более удлиненные раковины *Trigonioides lanceolatus* sp. n.

В 1959 г., в районе пос. Дербент, на юго-западных отрогах Гиссарского хребта, в вишнево-красных мелкозернистых песчаниках Г. М. Беляковой

была впервые собрана коллекция раковин, состоявшая из *Trigonioides kodairai* Kob. et Suz. и *T. hissarica* sp. n. Указанная фауна, залегающая на границе кызылташской и окузбулакской свит, характеризует отложения низов баррема. Выше лежат осадки апт-альбского возраста, наполненные морской микрофауной.

Эти ранние *Trigonioides* обитали, очевидно, в мелководных и спокойных лагунах и озерах, о чем свидетельствуют незначительные размеры и тонкостенность раковин, а также литологический состав пород, представленных глинами и мелкозернистыми песчаниками.

В конце нижнего мела (апт-альб) и в сеномане происходит дальнейшее развитие *Trigonioides*. Раковины их значительно увеличиваются и становятся более массивными, меняется характер скульптуры. Начинается интенсивный процесс видообразования этих пластинчатожаберных, в результате которого появляется большое количество новых видов: *Trigonioides paucisulcatus* Suz., *T. matsumotoi* Suz., *T. cardiiformis* (Martins.), *T. mongolica* (Martins.), *T. radiatus* Martins., *T. turistschewi* Martins., *T. ferganensis* (Martins.), *T. turgaica* Martins. и др.

Развитие и обитание этих форм связано уже не с тихими условиями мелководья, но с открытым побережьем лагун и больших внутренних бассейнов, с дельтами крупных рек. Изменившиеся условия среды не могли не повлиять на строение раковин *Trigonioides*. В Фергане и Монголии фауна захоронена в грубообломочном материале, конгломератах и грубозернистых песчаниках, свидетельствующих о прибрежных и дельтовых условиях седиментации.

Дальнейшее развитие фауны *Trigonioides* протекает различно: в туроне и сеноне раковины северо-восточной ветви теряют свою скульптуру, приобретая унионидоподобную форму раковины; лишь зубчатый нижний край створок свидетельствует о бывших ребрах у предковых форм. Гладкие раковины представлены двумя видами — *Trigonioides lacustris* Martins. и *T. pseudoanodontus* Martins.

Одновременно раковины юго-западной ветви *Trigonioides* становятся более высокими и короткими; поверхность створок покрыта частыми и тонкими ребрами, которые охватывают всю площадь раковины.

Потеря скульптуры у раковин северо-восточной ветви связана с распадом крупных внутренних бассейнов и возникновением разрозненных и более мелководных и заросших растительностью озер, что подтверждается находками в баинширеинской свите Нэмэгэту в Монголии огромного количества наземных черепах и остатков карнозавров.

В юго-западных районах азиатского материка (Средняя Азия; КНР — Тибет, Южный Китай; Лаос) тригонионидес продолжают обитать в полузамкнутых лагунах и крупных внутренних бассейнах. Для турон-сенонских отложений этих районов характерны следующие виды: *Trigonioides trigonus* Hoff., *T. kobayashi* Hoff., *T. laotiae* Hoff., *T. simakovi* (Martins.), *T. tachtamyschensis* Martins. и др.

По сборам З. Н. Поярковой, высокие ребристые *Trigonioides tachtamyschensis* и *T. simakovi* встречаются в Фергане в свите яловач, отнесенной к верхнетуронскому — сеноманскому времени, тогда как *T. ferganensis* и *T. upegetensis* — в куvasайской свите сеноманского возраста. Указанные континентальные отложения разделены горизонтами морских осадков, содержащих двустворчатых *Ехогуа* и фораминифер туронского возраста.

В период образования осадочных толщ датского яруса представители *Trigonioides*, очевидно, исчезают из водных бассейнов Азии. Остатки их раковин в этих более высоких горизонтах верхнего мела до сих пор не обнаружены.

Таким образом, интервал развития пластинчатожаберных рода *Trigonioides* охватывает период от верхов готерива до среднего сенона, в течение которого происходят значительные изменения в размерах, скульптуре и форме раковин.

Широкое распространение раковин *Trigonioides* в континентальных меловых отложениях азиатского материка позволяет считать их руководящими формами при корреляции осадочных толщ Азии.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что местонахождения этих своеобразных форм расположены кольцеобразно вокруг территории КНР, проникая только местами в глубь континента (рис. 1). Для полного

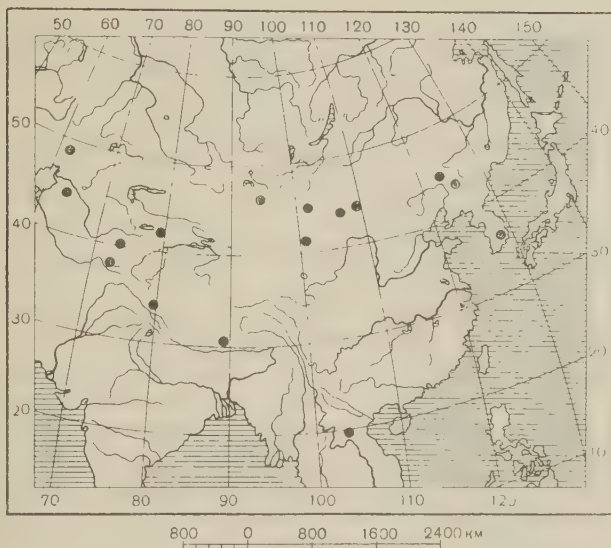


Рис. 1

замыкания кольца не хватает еще находок *Trigonioides* в меловых отложениях Синьцзяна. В настоящее время в коллекциях Пекинского геологического музея имеются ядра тригонионидноподобных раковин из провинции Синьцзян, требующих своего уточнения.

Характерно, что раковины *Trigonioides* нигде не встречены совместно с представителями типично лимнической фауны. В Нактонг — Вакино-серии совместно с *Trigonioides* попадают своеобразные башенковидные гастроподы рода *Brotia*; в фулунчанской свите северной части Северо-Восточного Китая найдено, помимо *Trigonioides*, большое количество гастропод рода *Goniobasis*. Аналогичные гастроподы сопровождают комплекс *Trigonioides* также в Средней Азии. Даже в глубинной части азиатского материка, в Монголии, сохраняется характер этого интересного биоценоза.

Дальнейшее изучение этой любопытной группы пластинчатожаберных моллюсков позволит уточнить не только расчленение осадочных толщ, но и палеогеографию Азии в меловое время.

Байкальская лимнологическая станция
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Мартинсон, ДАН, 89, № 1 (1953). ² Г. Г. Мартинсон, Тр. Всесоюз. науч.-иссл. нефт. геол.-разв. инст., нов. сер., в. 73 (1953). ³ Г. Г. Мартинсон, Тр. Байкальск. лимнол. станции АН СССР, 15 (1957); 19 (1960). ⁴ L. R. Cox, Geol. Mag., 92, 348 (1955). ⁵ P. Hoffet, Bull. Serv. geol. l'Indochine, 24, 8 (1937). ⁶ Т. Kobayashi, Japan. J. geol. and geogr., 27, 80 (1956). ⁷ Т. Kobayashi, K. Suzuki, Japan. J. geol. and geogr., 13, 248 (1936). ⁸ T. Matsumoto, J. geol. soc. Japan, 45, 15 (1938). ⁹ Y. Ota, Trans. Proc. Palaeontol. Soc. Japan, № 34, 97 (1959). ¹⁰ K. Suzuki, Japan. J. geol. and geogr., 17, 228 (1940).

В. Р. ВЛОДАРСКАЯ и Г. И. НОСОВ
О ГЕНЕТИЧЕСКОМ ТИПЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ
В ДЕВОНСКИХ И ПЕРМО-ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
КАМСКО-ВЯТСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 15 XII 1960)

В последние годы во взглядах на происхождение глинистых минералов намечились две основные концепции, из которых одна ведущую роль в генезисе глин отводит диагенетическим процессам, другая — процессам терригенного сноса.

В результате детального изучения глинистых минералов двух фациально различных толщ (девонской и пермо-триасовой), вскрытых Кажимской опорной скважиной, расположенной в северо-восточной части Камско-Вятской впадины (пос. Кажим, Коми АССР), авторами получены материалы, позволяющие более уверенно судить о происхождении глинистых минералов.

В результате глубокого (до 2600 м) бурения опорной скважины было установлено, что в районе Кажима развита мощная толща протерозойских и палеозойских отложений, представленных терригенными породами рифея, нижнего кембрия, среднего и низов верхнего девона и карбонатными породами среднего и верхнего карбона, а также галогенно-карбонатными и пестроцветными образованиями перми. Разрез венчается маломощной толщей пестроцветов ветлужского яруса нижнего триаса.

Для определения минерального состава глинистой части пород была исследована тонкодисперсная фракция ($<0,001$ мм), выделенная из 50 образцов терригенных отложений эйфельского, живетского, франского, татарского и ветлужского ярусов. Остальные толщи разреза представлены главным образом карбонатными и галогенными отложениями, вследствие чего нами не изучались.

Исследования были проведены коллективом рентгено-термической лаборатории комплексом методов: рентгенографическим, электронографическим, термографическим, электронномикроскопическим, иммерсионным в ориентированных агрегатах, а также методом органических красителей (Mg^{*} и $Mg + KCl$) в суспензии. Кроме того, отдельные образцы (фракция $<0,001$ мм) подвергались полному химическому анализу. Геолого-литологические данные для изученного разреза приводятся нами по материалам А. П. Туняк, В. А. Горoshковой и др.

Перечисленными методами исследования в составе рассматриваемых пород были установлены следующие глинистые минералы: гидрослюда, каолинит, монтмориллонит и хлорит.

Гидрослюда определена по комплексу четких базальных отражений 10,3; 5,12; 3,34 и 1,96 Å повышенной интенсивности; по параметрам элементарной ячейки $a = 5,18$; $b = 8,96$; $c = 10,0$ Å; $\angle \beta = 100,3^\circ$ (в редких случаях $c = 19,9$ Å) и по термическим эффектам 155; 525 и 900° соответствующих интенсивностей. Судя по электронномикроскопическим снимкам основная масса гидрослуд всюду представлена изометрично-пластинчатой разнородностью с примесью удлиненно-пластинчатой. Ориентированные агрегаты фракции $<0,001$ мм под поляризационным микроскопом характеризуются удлиненными пластинками с резкими краями и высокими показате-

* Метиленовый голубой.

лями преломления: $N'_g = 1,573 - 1,577$; $N'_p = 1,553 - 1,555$; $N'_g - N'_p = 0,020$.

Каолинит характеризуется базальными отражениями 7,11; 3,55 Å высокой интенсивности; крутым и интенсивным вторым эндотермическим эффектом с максимумом при 565° и интенсивным экзоэффектом при 947°. Электронномикроскопические снимки фиксируют каолинит в виде обломков пластинок псевдогексагональных очертаний.

Монтмориллонит установлен по базальным отражениям 12,4; 3,06 Å (разновидность с 1 молекулой воды) и 15,2; 4,97; 2,932 Å (разновидность с 2 молекулами воды); по параметрам элементарной ячейки $a = 5,17$; $b = 8,95$; $c = 10,0$ Å; $\angle\beta = 100,3^\circ$ и по характеру термограмм (интенсивный первый эндоэффект с максимумом при 155—180°). На электронномикроскопических снимках монтмориллонит зафиксирован в виде полупрозрачных удлинённых чешуек с неясными размытыми очертаниями, которые согласно М. Ф. Викуловой (1), следует отнести к удлинённо-чешуйчатой разновидности монтмориллонита, а также в ряде случаев в форме изометричных чешуек с нечеткими краями, дающих комковатые агрегаты с размытыми контурами. Для проверки наличия монтмориллонита были сняты в отдельных случаях повторные рентгенограммы с образцов, насыщенных глицирином; при этом были получены отражения порядка 17 Å.

Хлорит обнаружен в виде примеси, фиксирующейся электронографически по раздвоению рефлексов на пятом эллипсе.

Изученные нами девонские и пермо-триасовые отложения отчетливо отличаются друг от друга как по литологическому характеру пород, так и по составу глинистых минералов, входящих в них (рис. 1).

Отложения эйфельского и живетского ярусов и нижней части пашийских слоев франского яруса представлены прибрежно-морскими песчаными породами, преимущественно кварцевого состава, с подчиненными прослоями глин. Обломочная часть пород характеризуется высоким содержанием в тяжелой фракции нерудных непрозрачных минералов, циркона, турмалина, анатаза. Глинистая часть пород сложена гидрослюдой и каолинитом в близких количественных соотношениях.

Верхняя половина пашийских слоев и кыновские слои представлены морскими алевритово-глинистыми отложениями, которые в минералогическом отношении отличаются от нижележащих некоторым возрастанием полевого шпата и слюды и значительным уменьшением нерудных непрозрачных, циркона и турмалина в тяжелой фракции. Одновременно с этим в составе глинистых минералов при преобладающей роли гидрослюды наблюдается уменьшение каолинита, который присутствует в виде примеси наряду с хлоритом.

Минеральный состав обломочной части среднедевонских отложений указывает на то, что источниками питания при их формировании являлись толщи осадочных и метаморфических пород. Снос терригенного материала происходил, очевидно, с Северной суши и с юго-западной части Русской платформы, где в это время, по данным С. Г. Саркисяна и Г. И. Теодоровича (3), размывалась каолинитовая кора выветривания Татарского свода. Каолинит и гидрослюда совместно с другими терригенными минералами приносились водными потоками и отлагались в неглубоком морском бассейне. Прибрежный характер бассейна и вторичные процессы окисления обусловили сравнительно хорошую сохранность каолинита, которая выявляется при анализе рентгенограмм.

Во второй половине пашийского времени и в кыновское время начинает действовать новый источник сноса, в пределах которого размываются кислые породы типа гранитов, обогащавшие обломочный материал полевым шпатом и слюдой. При этом содержание нерудных непрозрачных минералов, циркона и турмалина в тяжелой фракции резко уменьшается. Одновременно сокращается действие одного из среднедевонских источников сноса (Татарский свод). В связи с этим количество каолинита в кыновских слоях значительно снижается. Только в конце кыновского времени, вероятно в связи с выводом

Кажимской территории из-под уровня моря и длительным воздействием (в течение большей части верхнего девона) агентов выветривания в условиях гумидного климата ⁽⁴⁾, происходит значительное увеличение каолинита в кровле кыновских отложений.

Ярус	Глубина, м	Литологическая колонка	Местоположение	Фациально-литологическая характеристика отложений	Минеральный состав фракции < 0,001 мм
Ветлужский	15			Континентальные, пестроцветные, песчано-глинистые отложения с фауной <i>Darwiniella</i>	Монтмориллонит с незначительной примесью каолинита
	50				
	100				
	150				
Татарский	200			Континентальные, пестроцветные карбонатно-алевролитоглинистые отложения с фауной <i>Darwiniella</i>	Монтмориллонит с примесью гидрослюда и хлорита
	250				
	300				
	350				
	400			Континентальные, пестроцветные, алевролитоглинисто-карбонатные отложения с фауной <i>Darwiniella</i>	Гидрослюда и монтмориллонит
	450				
	500				
	550				
Франский	1250			Морские алевролитоглинистые отложения с брахиоподами	Гидрослюда с примесью хлорита и каолинита. В кровле количество каолинита сильно возрастает
	1300				
	1350				
	1400				
	1450			Морские глинисто-алевролитовые отложения с лингулами, эстериями и брахиоподами	
	1500				
	1550				
	1600				
	1650			Прибрежно-морские глинисто-песчаные отложения без фауны	Гидрослюда и каолинит
	1700				
Живетский	1750			Прибрежно-морские песчаные отложения с лингулами	Каолинит и гидрослюда
	1800				
	1850				
	1900				
	2000				
Эпифейский	2050			Прибрежно-морские песчаные отложения с лингулами	Каолинит и гидрослюда
	2063				

Рис. 1. Распределение глинистых минералов в пермотриасовых и девонских отложениях по разрезу Кажимской опорной скважины

Нижнетатарские отложения представлены пестроцветными алевролитоглинисто-карбонатными отложениями с высоким содержанием в обломочной части кварца и группы устойчивых минералов (гранат, эпидот, цоизит и др.), и с небольшим количеством обломков аргиллита, кремнистых и эф-

фузивных пород. Глинистая часть отложений представлена гидрослюдой и монтмориллонитом, приблизительно в соизмеримых количествах.

Верхнетатарские отложения представлены пестроцветными алевролитово-глинистыми породами с прослоями мергелей в верхней части разреза. В минералогическом отношении обломочная часть верхнетатарских пород отличается от нижележащих уменьшением содержания устойчивых минералов и кварца и увеличением количества обломков аргиллитов и эффузивных пород. Одновременно в глинистой части отложений наблюдается значительное возрастание роли монтмориллонита, являющегося здесь породообразующим глинистым минералом. Гидрослюда присутствует в виде примеси, наряду с каолинитом и хлоритом.

Отложения ветлужского яруса, подобно верхнетатарским, сложены пестроцветными песчано-глинистыми образованиями; отличием является отсутствие прослоев мергелей. Обломочная часть пород имеет тот же состав, что и в верхнетатарских отложениях. Глинистые минералы представлены монтмориллонитом, в виде незначительной примеси присутствует каолинит.

В татарское и ветлужское время на территории Кажина устанавливается режим континентального мелководного водоема. В нижнетатарское время водоем характеризуется повышенной минерализацией вод, в связи с чем в разрезе значительную роль играют карбонатные образования. Минерализация вод в верхнетатарское и, особенно, ветлужское время резко сокращается, но несмотря на это в составе глинистой части пород сильно возрастает роль монтмориллонита, что с позиций аутигенного происхождения глинистых минералов не объяснимо, так как опреснение бассейна седиментации должно было бы привести к обеднению осадка монтмориллонитом.

Характерно, что одновременно с возрастанием содержания монтмориллонита наблюдается значительное увеличение в кластической части пород количества обломков аргиллитов и эффузивных образований, приносимых, вероятно, со стороны Урала. Такая прямая зависимость возрастания монтмориллонита от увеличения количества эффузивных обломков позволяет предполагать пепловое происхождение минералов монтмориллонитовой группы. Вероятно, преобразование пепла в монтмориллонит происходило в коре выветривания эффузивов в условиях сухого и полусухого климата, когда при разложении большой массы вулканогенных образований основного состава, содержащих много кальция и магния, возникала щелочная обстановка, благоприятствующая образованию этого минерала. Таким образом, монтмориллонит уже в готовом виде, как терригенный минерал, приносился в опресняющийся Кажимский водоем. Кроме того, часть монтмориллонита в разрезе — явно переотложенного характера и приносилась, по-видимому, со стороны Волго-Уральского региона, территория которого в верхнетатарское время была выведена из-под уровня моря и разрушалась. На это указывает присутствие в породах обломков аргиллита монтмориллонитового состава. Проведенные исследования по разрезу Кажимской опорной скважины позволяют авторам полагать, что состав глинистых минералов в большинстве осадочных толщ зависит не столько от фациального характера вмещающих их отложений, сколько от состава материнских пород, размываемых в областях питающих провинций, и климата, обуславливающего характер сносимых продуктов их разрушения. Такие выводы хорошо согласуются со взглядами Н. М. Страхова⁽⁴⁾ и М. А. Ратеева⁽²⁾ на условия формирования глинистых отложений.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
15 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. В и к у л о в а, Электронномикроскопическое исследование глин, М., 1952.
² М. А. Р а т е е в, Роль климата и тектоники в генезисе глинистых минералов осадочных пород, Доклады к собранию Международной комиссии по изучению глин, Изд. АН СССР, 1960. ³ С. Г. С а р к и с я н, Г. И. Т е о д о р о в и ч, в кн. Нефтеносность Урало-Волжской области, Тр. совещ. по проблеме нефтегазосности Урало-Поволжья, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ Н. М. С т р а х о в, Основы теории литогенеза, 2, Изд. АН СССР, 1960.

А. К. МАТВЕЕВ, Е. Г. МАРТЫНОВ и Ю. Р. МАЗОР

ЗОНАЛЬНОСТЬ КОНТАКТНОГО МЕТАМОРФИЗМА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 XII 1960)

Каменные угли при пересечении их более молодыми интрузиями под влиянием тепла, выделяемого этими последними, претерпевают, как известно, существенные изменения: по мере приближения к интрузивному телу в них уменьшается количество летучих веществ, повышается содержание углерода и отражательная способность и происходит ряд других изменений.

На диаграмме зависимость между степенью изменения этих показателей и расстоянием до интрузивного тела обычно изображалась в виде прямой линии, указывающей на одно направленность такого явления и отсутствие возмущающих такую направленность факторов. Процесс изменения в этом случае рассматривается как чисто количественный, не вызывающий внутримолекулярной перестройки вещества углей. Такого типа зональность, по аналогии с зональностью в рудных месторождениях, относится к последовательной зональности⁽⁴⁾.

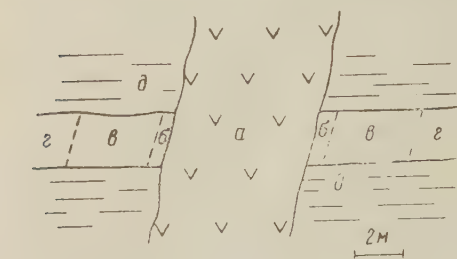


Рис. 1. Пересечение угольного пласта долеритовой дайкой, а — долерит; б — зона контактового метаморфизма; в — зона термального метаморфизма; г — неизменный уголь; д — вмещающие породы

Однако применение более тонкого метода изучения этого явления — акустического (ультразвукового) позволяет утверждать, как будет показано ниже, большую сложность процесса контактового метаморфизма углей, сопровождаемого явлениями инверсии и изменением внутренней молекулярной структуры угля. Объектами изучения служили собранные на месторождении г. Надежда Норильского района послойно, т. е. с сохранением их петрографического состава, образцы угля, пересеченного крутопадающей долеритовой дайкой мощностью 5 м (рис. 1). В целях установления степени различия влияния дайки на уголь в ее лежащем и висячем боках изучение этих образцов производилось отдельно.

Измерение скорости ультразвука в образцах угля производилось параллельно ($C_{||}$) и перпендикулярно (C_{\perp}) слоистости по описанной нами ранее методике⁽²⁾; в испытываемых образцах заранее определялось содержание летучих веществ на горючую массу (V_r).

На основе этих данных построен график зависимости скорости ультразвука и содержания летучих веществ в угле от близости к долеритовой дайке (рис. 2).

Как видно из рис. 2, не измененный под воздействием дайки уголь, расположенный в лежащем ее боку, находится на расстоянии 4–4,5 м от доле-

рита; содержание летучих веществ в нем 22%, C_{\parallel} и C_{\perp} близки между собой (1800—1900 м/сек), уголь почти изотропен.

В следующем интервале, менее чем в 4 м от дайки, по мере приближения к ней, количество летучих веществ резко уменьшается до 11—12% и сохраняет эту величину почти до непосредственного контакта с долеритом и лишь в расстоянии 0,6 м от него вторично резко снижается до 6—9%.

Иначе происходит изменение скорости ультразвука в интервале от 4 м и менее. В зоне первого резкого падения летучих веществ — между 3 и 4 м — скорость ультразвука несколько повышается, и притом больше у C_{\parallel} , нежели у C_{\perp} , и появляется акустическая анизотропия угля. В интервале 2—3 м от дайки наблюдается последовательное падение скорости ультразвука (C_{\parallel} до 1600, C_{\perp} до 900 м/сек) и сохранение почти той же величины анизотропности, что и в предыдущем интервале. Еще ближе к дайке — в интервале 2—0,6 м, в котором величина содержания горючих веществ в угле еще сохраняется прежней, — скорость ультразвука начинает возрастать, акустическая анизотропия в этой зоне достигает максимума.

В непосредственной близости, в 0,5—0,6 м от долеритовой дайки, скорости ультразвука продолжают возрастать до максимального значения (C_{\parallel} до 3100, C_{\perp} до 2400 м/сек), но степень акустической анизотропии значительно уменьшается.

Изменение скорости ультразвука, как известно, отражает изменение упругих свойств тела.

Изменение упругих свойств угля с инверсией этих изменений, особенно во второй и третьей зонах — при одновременном сохранении химического и петрографического состава указывает на то, что эти зоны являются зонами внутримолекулярных изменений вещества углей; суть этих изменений подлежит дальнейшему изучению.

Таким образом, при контактовом метаморфизме углей могут быть выделены следующие основные зоны: 1) область термического воздействия без изменения внутреннего строения вещества угля, т. е. зона возгонки (I зона), 2) область внутримолекулярной перестройки вещества угля (II—III зоны).

Такие же соотношения между скоростью ультразвука в угле и расположением последнего по отношению к дайке существуют и для угля, расположенного в висячем боку дайки (рис. 2А).

В плане упомянутые зоны располагаются концентрически по отношению к интрузирующему их телу, чем и определяется принадлежность рассматриваемой нами зональности к типу концентрических (4).

Резкое изменение химического состава угля и резкие же, инверсионного характера изменения скорости ультразвука указывают на то, что явление контактового метаморфизма сопровождается выделяемым В. И. Смирновым контрастным типом зональности (4), что существенно отличает этот тип метаморфизма от регионального, которому свойственно постепенное, последо-

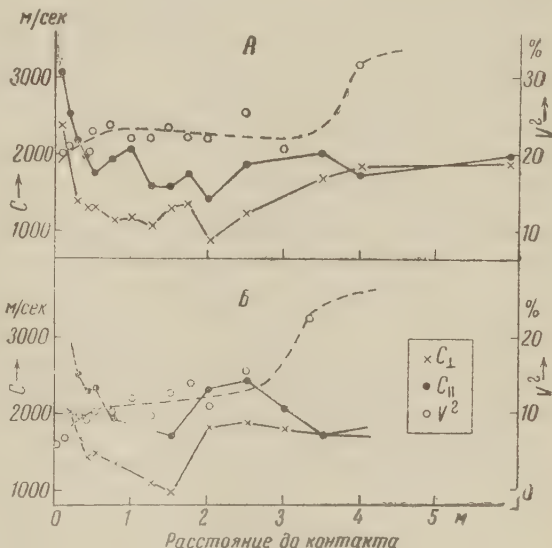


Рис. 2. Зависимость скорости ультразвука (C) и количества летучих (V^2) от расстояния до контакта с долеритовой дайкой. А — для висячего и Б — для лежачего бока дайки

вательное изменение этих свойств и неконтрастный тип границ между зонами.

Следует также отметить, что угли, обладающие одним и тем же химическим составом, т. е. по этому признаку относящиеся к одной и той же степени метаморфизма, но подвергшиеся в одном случае региональному, а в другом — контактовому метаморфизму, также отличаются по своим упругим свойствам. У углей нормального генетического ряда минимум упругости соответствует углям с содержанием 20—29% летучих веществ (или соответственно — содержания углерода); при контактовом же метаморфизме минимум упругости приходится на угли с содержанием летучих веществ 10—12%, что указывает на глубокое различие в строении вещества углей при каждом из типов метаморфизма и дает возможность устанавливать тип метаморфизма в случае слепых интрузий.

Различие в упругих свойствах и контрастная зональность углей, подвергшихся контактовому метаморфизму, могут быть также в ряде случаев использованы в качестве поискового признака для обнаружения более молодых, чем уголь, слепых рудных тел.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Р. Мазор, Изв. высш. уч. зав., геология и разведка, № 4 (1958).
² А. К. Матвеев, Е. Г. Мартынов, Тр. МОПИ, в. 7 (1958). ³ В. Б. Порфирьев, Метаморфизм ископаемых углей, Львов, 1948. ⁴ В. И. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1957).

Е. М. ЕМЕЛЬЯНОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ОСАДКАМ СРЕДИЗЕМНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 XII 1960)

Средиземное море, благодаря своему географическому положению, с давних времен привлекало внимание мореплавателей и ученых, тем не менее до последнего времени представления о процессах осадкообразования, донных осадках и геологической истории этого моря были весьма скудными. Много новых данных было получено шведскими глубоководными экспедициями на судах «Скагерак» и «Альбатрос» в 1946—1948 гг., когда было взято 34 длинных колонки, а также американской экспедицией на судне «Атлантис» (^{1,2}), собравшей 69 поверхностных проб осадков из восточной части Средиземного и из Эгейского морей. Некоторые материалы по геологии моря собраны также французской экспедицией на судне «Калипсо» (³⁻⁵). К сожалению, по данным этих экспедиций опубликованы лишь материалы о фораминиферах и глубоководных песках Средиземного моря (^{2,6-8}). Детально описаны только осадки Тирренского моря (⁹⁻¹⁰), а также прибрежные осадки западной части Средиземного моря (¹¹⁻¹⁴).

Летом 1959 г. была организована первая Средиземноморская комплексная океанографическая экспедиция на судах «Академик С. Вавилов», «Академик Ковалевский» и «Лец-60». Одной из основных задач экспедиции на судне Черноморской научно-экспериментальной станции Института океанологии АН СССР «Академик С. Вавилов» (начальник — К. Н. Федоров) было изучение рельефа дна и морских осадков в восточной части Средиземного и южной части Тирренского морей. Другие корабли этой экспедиции геологических исследований не вели.

Геологические работы охватывали не только глубоководные части, но и континентальный склон и материковую отмель. За рейс (от 12 VII до 13 X 1959 г.) выполнено 78 геологических станций (рис. 1), на которых получено 50 дночерпательных проб, 34 колонки прямоточной трубкой и 2 колонки поршневой трубкой. Максимальная длина колонок прямоточных трубок не превышает 340 см, а длина колонок поршневых трубок равна 832 см (станция № 310) и 1106 см (станция № 325). Всего отобрано для различных исследований около 1900 проб. В восточной части моря проводились также опытные работы по сбору проб морской взвеси методом мембранной фильтрации (¹⁵). По всему пути следования судна выполнялся непрерывный эхолотный промер. Сбор и предварительная обработка материала по донным осадкам, взвеси и рельефу производились по методике, разработанной в Институте океанологии АН СССР (^{16,17}).

По полученным нами данным и по литературным источникам (^{18,19}) составлена предварительная схема распространения осадков в Средиземном море (рис. 1).

У африканского побережья, на восток от Александрии, от берега до глубин 60—70 м залегают хорошо окатанные кварцевые пески, вынесенные, по данным Хильми (¹⁹), Нилом с плато Абиссинии. Легкая мелкопесчанистая подфракция, составляющая, по нашим определениям, на станции № 403 86,32% осадка, представлена в основном кварцем с неболь-

шим количеством плагиоклазов и фрагментами карбонатных раковин. Тяжелая мелкопесчанистая подфракция представлена зеленой роговой обманкой, моноклинными пироксенами, гранатом и рудными минералами.

К западу от Александрии на тех же глубинах залегают хорошо отсортированные и хорошо окатанные карбонатные пески, так называемые «псевдооолиты», которые занесены сильными ветрами в море из эоцено-меловой формации Западной пустыни Африки ⁽¹⁹⁾ и затем хорошо окатаны в прибрежной зоне моря. Количество тяжелых минералов по мере удаления от

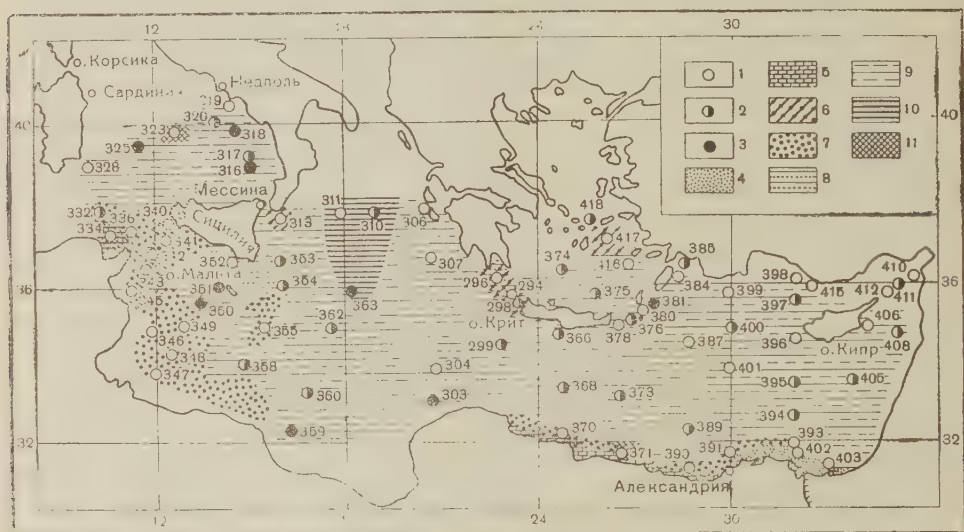


Рис. 1. Схема положения геологической станции и распределения современных осадков в восточной части Средиземного моря. 1 — дночерпательные пробы; 2 — колонки, полученные грунтовыми трубками; 3 — дночерпатели и трубки; 4 — пески кварцевые, средне- и мелкозернистые; 5 — пески обломочные карбонатные («псевдооолиты»); 6 — пески крупнозернистые с большой примесью глинистого ила; 7 — пески известковые, органогенно-обломочные, раковинные; 8 — крупные алевроиты и мелкоалевритовые илы; 9 — глинистый и алевроитово-глинистый илы с примесью раковин фораминифер и птеропод; 10 — однородный глинистый ил; 11 — предполагаемые выходы коренных пород

устья Нила заметно убывает и в районе станции № 371 (310 км от устья Нила) отмечено лишь несколько зерен роговой обманки, турмалина и авгита.

Глубже зоны карбонатных и кварцевых песков у берегов Африки залегают в виде узкой полосы плохо отсортированные карбонатные органогенно-раковинные пески с большой примесью глинистого ила с включениями целых раковин донной фауны. Они встречаются на глубине от 60—70 до 150 м.

На Африкано-Сицилийском пороге на большой площади дна на глубинах 200—250 м обнаружены аналогичные слабо отсортированные пески. С увеличением глубины органогенно-раковинные пески делаются грубее и хуже отсортированы, так как наряду с крупными раковинами в них появляется большая примесь пелитового материала. Чаще всего встречаются целые раковины пластинчатожаберных (пектен, кардиум, венус, мурекс и др.), а также кораллы, морские ежи, скафоподы, водоросли и др. Образование этих осадков связано не только с гидродинамическими условиями, но и с условиями обитания донной фауны. В Тунисском проливе органогенно-раковинные осадки имеют большую примесь терригенного песка. Интересно отметить, что органогенно-раковинные пески очень бедны тяжелыми минералами.

В районе о. Мальты на глубинах 250—600 м залегает алевроитово-глинистый ил (по анализу для станции № 351 алевроитовый материал составляет в нем 44%, пелитовый 39%). Тяжелые минералы в крупноалевритовой фракции составляют 13,54%.

В районе станций №№ 313, 293—296 и 417, расположенных в проливах Лессинский и Китирон и в районе о. Левита, на глубинах 300—1805 м алегают неотсортированные терригенные пески с большой примесью пелитового материала. Содержание тяжелых минералов в крупноалевритовой фракции этих песков колеблется в пределах 26, 3—35, 56%, т. е. является очень высоким.

Глубже раковинных и терригенных песков, алевроитово-глинистого ила, а также глубже 300 м в Тирренском, восточной части Средиземного и в Эгейском морях залегает глинистый ил с небольшой примесью терригенного и раковинного песков и алевроита. С дальнейшим ростом глубины он быстро сменяется глинистым илом без терригенного песка, но с большим количеством раковин фораминифер и птеропод, а в центральной части Ионического моря на глубинах около 3000—3550 м — однородным глинистым илом. Цвет глинистого ила, распространенного по всему восточносредиземноморскому бассейну, а также в глубоководных частях Тирренского и Эгейского морей, поразительно однообразен: светлый коричневатожелтый. Лишь в области, прилегающей к устью Нила, осадки, содержащие больше органического вещества, восстановлены и окрашены в серо-желтый цвет. Гранулометрический состав глубоководного ила однообразен: пелитовая фракция составляет 68,2—87,7%, песчаная фракция лишь 1,4—5,1% осадка (станции №№ 350, 376, 387, 412, 416). Тяжелая крупноалевритовая подфракция (удельный вес 2,7) составляет 11,7—23% и представлена в основном органогенно-обломочными карбонатами, слагающими 70—90% от всей тяжелой фракции. Наиболее часто встречаются раковины фораминифер. Минералы из групп пироксенов и амфиболов, широко распространенных в районе, прилегающем к Нилу, наблюдаются в центральных частях моря лишь в редких случаях.

В глубоководном глинистом иле из Тирренского моря обнаружена большая примесь вулканогенного материала (пепел, пемза), количество которого постепенно убывает по мере удаления от вулканических очагов Липарских островов и Неаполитанского залива. По данным Норина⁽¹⁰⁾, глинистый ил Тирренского моря состоит из глинистых минералов групп монтмориллонита, иллита и каолина, в меньшей степени — хлорита.

Крупноалевритовые осадки и мелкоалевритовые илы, по нашим предварительным данным, занимают очень узкую полосу между прибрежными песками и глубинными илами, поэтому в масштабе схемы (рис. 1) они не показаны.

В районе станций №№ 366, 299, 293—296 и 308 в глинистом иле найдены глинистые стяжения, сцементированные карбонатным веществом. Диаметр стяжений 1—20 мм, их форма неправильная, неокатанная, поверхность кавернозная. По цвету они не отличаются от цвета вмещающего их ила.

В районе станции № 323 экспедицией на судне «Академик С. Вавилов» обнаружена подводная гора, возвышающаяся над уровнем дна на 2800 м. На крутом склоне этой горы на глубине 1250 м залегает глинистый ил с небольшим количеством фораминифер и с включениями оплавленных, иногда угловатых обломков лавы черного и бурого цветов, диаметром до 5—8 мм. Четыре попытки взять пробу осадка с остроконечной вершины горы, находящейся на глубине 743 м, не увенчались успехом: дночерпатель приходил пустой, с сильными вмятинами. Очевидно, он попадал в скальные породы. Удалось получить следы глинистого светло-желтого ила с тремя обломками оплавленной лавы диаметром до 10 мм.

Предполагается, что обнаруженная экспедицией гора представляет собой активный в недалеком прошлом подводный вулкан.

Черноморская научно-экспериментальная станция
Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Petterson, Rep. of the Swedish deep-sea expedition 1947—1948, 8, Fasc. 1—2, Göteborg, 1958. ² Fr. L. Parker, Rep. of the Swedish deep-sea expedition 1947—1948, 8, Fasc. 2, № 4, Göteborg, 1958. ³ Résultats scientifiques des campagnes de la «Calypso», Ann. Inst. Océanogr., 34, № 3, 1 (1958). ⁴ Résultats scientifiques des campagnes de la «Calypso», 2, Paris, 1956, p. 304. ⁵ J. J. Blanc, Ann. Inst. Océanogr., 34, № 3, 157 (1958). ⁶ J. F. B. Phleger, Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets Samhälles Handl., 6 Följden, Ser. B, 5, № 5, 1 (1947). ⁷ R. Todd, Rep. of the Swedish deep-sea expedition 1947—1948, 8, Fasc. 2, № 3, Göteborg, 1958. ⁸ S. Duplaix, Rep. of the Swedish deep-sea expedition 1947—1948, 8, Fasc. 2, № 2, Göteborg, 1958. ⁹ H. Petterson, Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälles Handl., 6 Följden, Ser. B, 5, № 13 (1948); O. Mellis, ibid., ¹⁰ E. Norin, Rep. of the Swedish deep-sea expedition 1947—1948, 8, Fasc. 4, № 1, Göteborg, 1958. ¹¹ L. Berthois, Ann. Inst. Océanogr., 20, Dec., 1—50, Paris, 1939. ¹² J. J. Blanc, Ann. Inst. Océanogr., 34, № 91 (1958). ¹³ J. Bourcart, Bull. Inform. com. centr. océanogr. et étude côtes, 8, № 2, 81 (1956). ¹⁴ J. Bourcart, Bull. Inform. com. centr. océanogr. et étude côtes, № 8, (1955). ¹⁵ А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 19 (1956). ¹⁶ П. Л. Безруков, В. П. Петелин, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 5 (1951). ¹⁷ А. П. Лисицын, В. П. Петелин, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 19 (1956). ¹⁸ Морской Атлас, 11, Грунты мирового океана, 1953. ¹⁹ M. E. Hilmy, J. Sediment. Petrol., 21, № 2, 109 (1951).

Н. В. ЛОГВИНЕНКО и В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТАК НАЗЫВАЕМОМ АЛУШТИТЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 XI 1960)

Алушит впервые установлен А. Е. Ферсманом, описан С. П. Поповым и переопределен нами на образцах из района г. Алушты как неупорядоченное сростание — смесь диккита и гидрослюды ⁽¹⁾.

Спустя два года после опубликования нашей статьи был собран и изучен новый материал: образцы алушита из Солнечногорска (Куру-узень) и с. Приветного (Ускот) между Алуштой и Судакком (Крым).

В Солнечногорске образцы взяты из выемки нового шоссе, где обнажается алевролит-аргиллитовый флиш таврической свиты, рассеченный мелкими кварцевыми жилами с налетами алушита. Минерализация жил очень бедная, помимо кварца и алушита обычно нет никаких других минералов.

В с. Приветном образцы взяты из естественных обнажений в Ускютской балке. Алушит встречается здесь также в гидротермальных кварцевых жилах в виде корочек и налетов толщиной в несколько миллиметров.

Алушит из Солнечногорска представляет собой типичный диккит. Оптические свойства его такие: $N_g = 1,568$; $N_m = 1,564$; $N_p = 1,561$; $N_g - N_p = 0,007$. Удлинение положительное. Угасание $a N_m 15-19^\circ$ (у части кристаллов $a N_g$) *. Оптическая ориентировка у большинства кристаллов $b \perp N_g$, но некоторая часть кристаллов имеет иную оптическую ориентировку $b = N_m$ *.

В виде примеси к основному минералу, образуя с ним неупорядоченные сростки, встречается минерал со следующими свойствами: бесцветный, чешуйчатый, показатели преломления: $N_g = 1,589$; $N_p = 1,571$; $N_g - N_p = 0,018$. Удлинение отрицательное. Угасание с $N_g 1-3^\circ$. Оптическая ориентировка $N_g \sim \perp (001)$.

Минерал-примесь встречается не всегда и в очень небольшом количестве. Обычно в первых пробах с поверхности образцов он присутствует, а в последующих пробах из более глубоких частей образцов его нет совсем или же встречаются только его следы.

В некоторых образцах кварцевых жил, содержащих алушит, обнаружены гнезда миллиметровых размеров, выполненные минералом монтмориллонитового типа. Минерал бесцветный или слегка голубоватый, в иммерсионных препаратах бесцветный; сильно разбухает. Оптические свойства его следующие: $N_g = 1,550$; $N_p = 1,533$; $N_g - N_p = 0,017$. Удлинение положительное. Угасание прямое или $a N_g 3-5^\circ$. Оптическая ориентировка $N_p \sim \perp (001)$.

В части исследованных препаратов обнаружены единичные зерна кварца, карбоната, гематита и киновари.

Кривая нагревания типична для диккита с эндотермическим эффектом при 640° и экзотермическим эффектом при 950° . Количество минералов

* В этом случае плоскость оптических осей располагается $\sim \parallel (010)$.

примесей настолько ничтожно, что присутствие их не улавливается термическим анализом. О наличии свидетельствуют только небольшие дополнительные изгибы кривой нагревания в области низких температур.

Рентгеновская дифракционная картина показывает наличие как основного компонента диккита — линии 7,0; 4,48; 3,55; 1,64; 1,31; 1,18; 1,033 кХ, параметры элементарной ячейки с $Sn \beta \approx 7,1$ кХ, $b = 8,93$ кХ. В виде примеси присутствует минерал гидрослюдистого типа — линии 9,8; 4,9; 2,56; 2,02; 1,48 кХ. Недостаточно ясна природа линии 14,7—15,0 кХ. Возможно, она указывает на наличие смешаннослойного образования (?).

Рентгеновское исследование другого образца из Солнечногорска дало несколько иные результаты: вероятно, в этом образце мы имеем смесь диккита и монтмориллонита.

Характер окрашивания свидетельствует о наличии минеральной смеси: с метиленовым голубым суспензия окрасилась в фиолетово-синий и синий цвет, от добавления хлористого калия окраска изменилась в сине-голубую, до голубой, с солянокислым бензидином суспензия окрасилась в грязно-голубовато-синий цвет.

Алушит из с. Приветного представляет собой диккит с значительно большим количеством минералов-примесей. Оптические свойства его такие: $N_g = 1,568$; $N_m = 1,564$, $N_p = 1,561$; $N_g - N_p = 0,007$. Удлинение положительное. Угасание $a N_m = 10-15^\circ$. Оптическая ориентировка $N_p \perp (001)$, $N_g = b$. $2V (+)$ средний.

Минерал-примесь имеет более высокое двупреломление и заметно более низкие показатели преломления: $N_g = 1,562$; $N_p = 1,547$; $N_g - N_p = -0,015$. Удлинение положительное. Угасание почти прямое: $a N_g = 3-5^\circ$. Оптическая ориентировка $N_g \perp (001)$.

В ряде иммерсионных препаратов встречались единичные зерна кварца, карбоната, гематита и киновари. Химический анализ произведен аналитиком И. И. Тимофеевой:

Окисел	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O-	H ₂ O+	Сумма
Содержание, вес. %	45,15	33,35	3,25	0,41	1,25	0,25	0,11	2,58	14,40	100,75

Кристаллохимическая формула алушита без расчленения на компоненты имеет следующий вид: $K_{0,01}Na_{0,01}Ca_{0,02}(Mg_{0,16}Fe_{0,20}Al_{3,14})[Si_{3,82}Al_{0,18}O_{10}](OH)_8 \cdot 0,36H_2O$. По сравнению

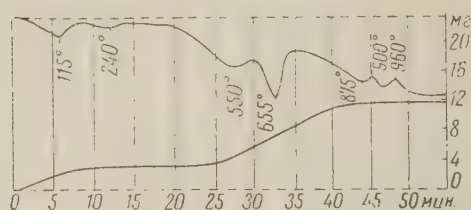


Рис. 1. Кривая нагревания и обезвоживания алушита из с. Приветного (навеска 70 мг)

с формулой, предложенной нами ранее, обращает на себя внимание иное соотношение Si и Al и повышенное содержание низкотемпературной воды, что объясняется иным соотношением компонентов: диккита, гидрослюды и монтмориллонита.

Термический анализ дал очень интересную кривую (см. рис. 1) с четырьмя эндотермическими эффектами при температурах 115; 550; 655

и 875°. Первый эффект связан с выделением межслойной, второй — конституционной воды монтмориллонита, третий эффект обусловлен выделением конституционной воды диккита. Четвертый эндотермический эффект переходит в экзотермический эффект при температуре 900°. Эти эффекты характерны для монтмориллонитовых минералов, природа их еще недостаточно изучена. Небольшой эндотермический эффект при 240° отмечают у монтмориллонитов, содержащих в поглощенном комплексе Са. И, наконец, при температуре 960° наблюдается экзотермический эффект диккита, обусловленный раскристаллизацией аморфизированных продуктов распада.

Кривая обезвоживания показывает, что выделение воды происходит в два этапа: немного менее одной четверти воды выделяется при низкой

температуре с максимумом между 115—250°, остальная вода выделяется в интервале между 500 и 800°. Таким образом, термический анализ свидетельствует о наличии двух минералов: диккита и монтмориллонита.

Рентгеновское исследование показало наличие диккита и смешаннослойной фазы, представляющей собой упорядоченное срастание диккита и монтмориллонита. Линии диккита: 7,1; 3,58; 1,98; 1,648; 1,033 кХ. Линии гидрослюды: 9,8; 4,88; 2,53; 1,49 кХ. Линии смешаннослойной фазы: 14,1; 17,6; 28,5 кХ. Смешаннослойный минерал дает серию усложненных базальных рефлексов (001—0016) с параметрами с $\text{Sn } \beta = 28,5 \text{ кХ}$.

Рентгенограммы, снятые с естественных образцов и образцов, насыщенных этилен-гликолем, показывают соответственно увеличение межплоскостных расстояний смешаннослойной фазы. На рентгенограмме образца, нагретого до 600°, линии диккита не обнаружены, межплоскостные расстояния смешаннослойной фазы заметно уменьшились.

Реакция с органическими красителями: с метиленовым голубым суспензия окрасилась в фиолетово-синий цвет, от добавления хлористого калия окраска изменилась в сине-голубую до голубовато-зеленой, с солянокислым бензидином суспензия окрасилась в грязно-голубовато-синий цвет.

Спектрофотометрическая кривая (см. рис. 2) отличается от кривой чистых минералов группы каолинита и группы монтмориллонита. Не имеет сходства она и с кривыми гидрослюдистых минералов. Все это свидетельствует о наличии минеральной смеси.

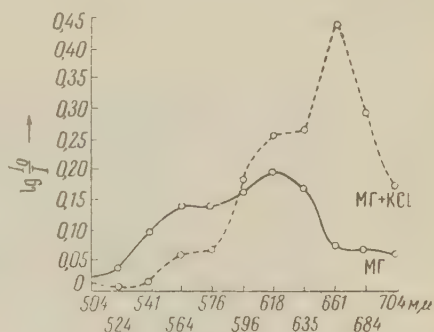


Рис. 2. Спектрофотометрическая кривая алуштита из с. Приветного (суспензия фотометрировалась через сутки после окрашивания; МГ — метиленовый голубой)



Рис. 3. Алуштит. Двухступенчатая целлюлозно-угольная реплика. 12 000 ×

Электронномикроскопические снимки сделаны в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР по методу реплик (двухступенчатые целлюлозно-угольные реплики)*.

* Авторы выражают благодарность Г. С. Грицаенко за снимки.

Они показывают псевдогексагональные листочки диккита (рис. 3) и пакеты листочков в поперечном сечении, между которыми выступают межпакетные неправильной формы образования, вероятно принадлежащие монтмориллониту (рис. 4).

Резюмируя изложенное, в дополнение к нашим прежним выводам о природе алуштита ⁽¹⁾, можно сказать следующее: алуштит является низкотемпературным гидротермальным образованием и представляет собой минеральную смесь. Главным компонентом этой смеси является диккит, второстепенными компонентами — смешаннослойная фаза диккит-монтмориллонита (упорядоченное срастание) и гидрослюда, образующая неупорядоченное срастание с диккитом. Возможно, в некоторых случаях

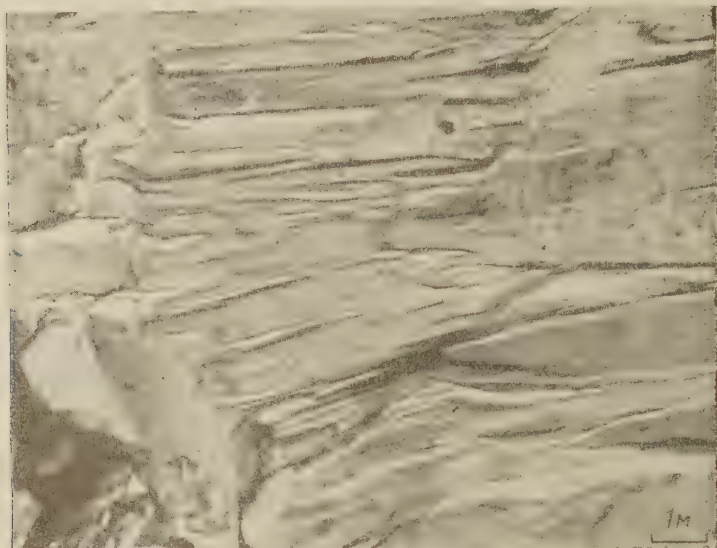


Рис. 4. Алуштит. Двухступенчатая целлюлозно-угольная реплика, 10 000 \times .

имеется и упорядоченное срастание диккита и гидрослюда, о чем может свидетельствовать наличие базальных отражений с межплоскостным расстоянием 17—17,8 и 23—24 кХ.

Смешаннослойная фаза встречается редко, значительно чаще присутствует примесь гидрослюда. Количество минералов примесей невелико, и только в единичных образцах оно достигает десятка процентов.

Образование диккита происходило в гидротермальную фазу, смешаннослойные кристаллы и гидрослюда, вероятно (?), возникли при процессах выветривания.

Изученный нами алуштит несколько напоминает аналогичные каолинитовые образования Японии, которые Судо ⁽²⁾ рассматривает как смешаннослойные сростки каолинитового минерала и гипотетического алюминиевого хлорита.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
2 XI 1960

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Логвиненко, В. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 105, № 3 (1955). ² T. Sudo, Mineralogical, Study on Clays of Japan, Tokyo, Maruzen, 1959.

В. В. МОКИЕВСКАЯ

МАРГАНЕЦ В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 XII 1960)

В литературе очень мало сведений о содержании марганца в водах морей Советского Союза. Нами проведены исследования по распределению различных форм марганца в воде Черного моря. Исследования производились в сентябре 1958 г. в западной части моря на экспедиционном судне «Академик С. И. Вавилов». Пробы морской воды собраны на 8 станциях, 3 из них расположены в глубоководной части моря, остальные на мелководье Одесского залива, у Крымского берега (траверз г. Евпатория) и в устье р. Дунай.

Пользуясь соотношением $M_{\text{вал}} = (M_{\text{взв}} + M_{\text{раств}})_{\text{мин}} + (M_{\text{взв}} + M_{\text{раств}})_{\text{орг}}$, путем соответствующих расчетов, мы получаем содержание марганца в морской воде по отдельным его формам.

Прямым химическим анализом определяется валовое содержание марганца в морской воде, количество растворенного минерального марганца, сумма минерального (растворенного и взвешенного), сумма растворенного (органического и минерального) и содержание марганца в виде коллоидных соединений.

Для химического анализа использована методика Чуйко ⁽¹⁾ и Королева ⁽²⁾ с небольшими изменениями в отдельных операциях. Валовое содержание марганца определялось в натуральной пробе морской воды после обработки ее в автоклаве, по методу, разработанному Армстронгом ⁽³⁾ для железа.

Непосредственно на борту судна аналитическая работа заключалась в осаждении гидроокиси марганца при помощи едкой щелочи. Коллектором при этом служила гидроокись магния. Осаждение производилось из натуральной и фильтрованной через мембранный фильтр № 1 морской воды. Коллоидный марганец осаждался иным способом. Раствором бикарбоната натрия рН доводился до 8,5, и в качестве коллектора использовалась гидроокись алюминия, получаемая при введении насыщенного раствора алюмо-калиевых квасцов в испытуемую пробу. В этих условиях гидроокись алюминия увлекала с собой только коллоидные соединения марганца, оставляя в растворе двухвалентные соединения этого элемента. Жидкость над уплотненным осадком удалялась декантацией, осадок с небольшим количеством остаточной жидкости переводился в склянку емкостью около 100 мл и в таком виде хранился до конца экспедиции. Все дальнейшие операции по определению марганца производились в стационарной лаборатории.

Данные по распределению различных форм марганца на глубоководных станциях приведены в табл. 1.

В отличие от железа, существующего в Черном море главным образом в виде тонкой механической взвеси, значительная доля марганца присутствует в черноморской воде в виде растворенных двухвалентных соединений. Появление растворенных двухвалентных соединений марганца приурочено к сероводородной зоне. Как правило, максимальное содержание

Содержание различных форм марганца в воде Черного моря
(в миллиграммах Мп на 1 л). Сентябрь 1958 г.

№ станции; глубина; координаты	Горизонт, м	Мп _{взв}	Мп _{мин. взв}	Мп _{мин. раств}	Мп _{орг. взв}	Мп _{орг. раств}	Мп _{кол}	Мп ⁺⁺	Мп _{орг. общ}
№ 175, юго-зап. часть; гл. 2100 м; $\varphi=42^{\circ}47'$, $\lambda=30^{\circ}18'$	0	0,025	0,007	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,018
	50	0,007	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100	0,080	0,000	0,004	0,076	0,000	0,000	0,004	0,076
	250	0,045	0,001	0,033	0,000	0,011	0,000	0,033	0,011
	200	0,207	0,000	0,174	0,029	0,004	0,000	0,174	0,033
	500	0,504	0,033	0,457	0,004	0,013	0,000	0,457	0,014
	1000	0,331	0,016	0,304	0,000	0,011	0,000	0,304	0,011
	1500	0,340	0,000	0,280	0,020	0,040	—	—	0,060
	2000	0,180	0,003	0,170	0,007	0,000	0,024	0,146	0,007
	2100	0,280	0,000	0,280	0,000	0,000	0,000	0,280	0,000
№ 179, юго-зап. часть; гл. 1320 м; $\varphi=43^{\circ}23'$, $\lambda=30^{\circ}02'$	0	0,019	0,006	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,013
	100	0,006	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	200	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	300	0,008	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
	500	0,373	0,003	0,080	0,277	0,013	0,016	0,064	0,290
	750	0,375	0,004	0,333	0,021	0,017	0,038	0,295	0,038
	1000	0,301	0,000	0,300	0,000	0,001	0,072	0,228	0,001
	1320	0,500	0,231	0,125	0,033	0,111	0,035	0,090	0,144
№ 194, северо-зап. часть, траверз г. Евпа- тории; гл. 1868 м; $\varphi=44^{\circ}10'$, $\lambda=33^{\circ}09'$, 5	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	—	—	(муть) 0,000
	100	0,516	0,021	0,495	0,000	0,000	—	—	0,000
	300	0,392	0,000	0,392	0,000	0,000	—	—	0,000
	500	0,388	0,014	0,358	0,010	0,006	—	—	0,016
	750	0,370	0,000	0,339	0,006	0,025	—	—	0,031
	1000	0,350	0,004	0,304	0,010	0,032	—	—	0,042
	1500	0,350	0,004	0,302	0,028	0,016	—	—	0,044
	1880	0,324	0,000	0,304	0,023	0,000	—	—	0,023

этой формы марганца (до 0,5 мг Мп на 1 л) совпадает с верхней границей сероводородной зоны, затем наблюдается постепенное убывание марганца с глубиной. В придонных слоях Черного моря содержание растворенного двухвалентного марганца уменьшается до 0,10 мг/л. Таким образом, основное количество марганца, поступающее в воду Черного моря, восстанавливается в верхнем слое сероводородной зоны, окислительно-восстановительный потенциал которой равен приблизительно — 0,1 в.

Доля марганца, существующего в виде минеральной взвеси, невелика — максимум около 0,02 мг Мп на 1 л, что составляет около 4% от валового содержания марганца в морской воде. Марганец в виде минеральной взвеси распределен по всей толще воды с небольшим уменьшением в глубинных слоях.

В поверхностной 100—200-метровой толще воды взвешенный марганец преобладает над растворенным, т. е. в кислородной зоне основной формой существования марганца становится тонкая механическая взвесь, в виде которой марганец поступает с речным стоком в морскую воду.

Содержание марганца в виде органических взвешенных веществ колеблется в пределах от 0 до 0,2 мг Мп на 1 л. Распределение его по вертикали не показывает ясной закономерности.

Растворенный органический марганец приурочен к промежуточным глубинам (от 500 до 1500 м) и количество его в среднем равно 0,04 мг Мп на 1 л. Марганец в виде коллоидной формы обнаружен также в более глубоких слоях Черного моря (500 м и глубже), концентрация его не превышает 0,07 мг Мп на 1 л.

Весовое отношение марганца к железу в верхних 300 м составляет величину 1 : 6, близкую к океанской (1 : 10), но в более глубоких слоях отношение изменяется в сторону большей концентрации марганца ($Mn : Fe = 6 : 1$).

В мелководном районе Одесского залива и в прибрежных водах Крыма (траверз г. Евпатории) содержание марганца в виде растворенных минеральных соединений предельно мало — около 0,005 мг Mn на 1 л; во взвешенном состоянии и в других формах марганец не обнаружен.

В пробе воды, отобранной в устье р. Дунай, марганец присутствует в виде минеральной взвеси — до 0,04 мг Mn на 1 л и в виде растворенных минеральных соединений — около 0,003 мг Mn на 1 л.

Сероводородная зона Черного моря представляет собой уникальный резервуар, концентрирующий в своей толще двухвалентные соединения марганца. По содержанию марганца Черное море стоит на первом месте, поскольку концентрация марганца в нем на два порядка выше всех известных в настоящее время величин для океанских вод. Полученные нами результаты значительно превышают те цифры, которыми оперировали до настоящего времени исследователи Черного моря. Скопинцев ⁽¹⁾ считает, что общая концентрация марганца достигает в среднем 0,005 мг/л. Это справедливо только лишь для верхней кислородной зоны; в сероводородной зоне, как мы установили, концентрация марганца резко повышается — до 0,5 мг/л.

Накопление марганца в черноморской воде предопределяется речным стоком, выносящим значительные количества марганца, главным образом в виде коллоидных гелей гидроокисей ⁽²⁾, которые в аэробных условиях при pH около 8—8,5 должны состоять, в основном из гидратированной двуокиси марганца $MnO(OH)_2$. Гидрат двуокиси марганца частично утилизируется фитопланктоном в верхних слоях воды, частично погружается под влиянием силы тяжести в глубину, достигая сероводородной зоны. В условиях восстановительной среды, при pH около 7,7—7,8, гидрат двуокиси марганца переходит в растворимые двухвалентные соединения.

Отмирающий фитопланктон также опускается ко дну, проходит аэробный и анаэробный слой и, постепенно разлагаясь, минерализуется.

В сероводородной зоне марганец минеральных и органических соединений восстанавливается до двухвалентного состояния. Скопинцев ⁽³⁾ считает, что окислительно-восстановительный потенциал сероводородной зоны позволяет предполагать наличие карбонатов и сульфидов.

В небольшой доле марганец существует в сероводородной зоне в виде органических взвесей и органических растворенных соединений.

Изучение геохимии марганца в Черном море имеет особый интерес, поскольку это море отличается специфическим характером существования и распределения различных форм марганца, отличных от других районов.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Чуйко, ЖПХ, 11, № 3 (1938). ² F. Koroleff, Acta Chem. Scand., № 1 (1947). ³ F. Armstrong, J. Mar. Biol. Assoc., 36, № 3 (1957).
⁴ B. Skorintsev, General Assembly at Helsinki July–August, 1960, Göteborg, 1961.
⁵ М. А. Глаголева, Сборн. К познанию диагенеза осадков, 1959. ⁶ Б. А. Скопинцев, ДАН, 108, № 6 (1956).

Л. Б. ЛЕВИНСОН и Л. П. ИЗАКОВА

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РНК В МОТОРНЫХ НЕРВНЫХ КЛЕТКАХ *CALLYPHORA ERYTHROSERPHALA* В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНОГО ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 6 XII 1960)

Функционально-гистохимическое изучение РНК в нервных клетках различных позвоночных животных показало, что ее содержание зависит от интенсивности специфической функции.

При осуществлении специфической функции нервных клеток расходуется белок (^{21, 22}), синтез которого, как известно, связан с РНК (^{1, 14}). В результате мышечного утомления, акустической травмы, раздражения нерва электрическим током при изменении активности движения зародыша на разных этапах развития, в соответствующих чувствительных и двигательных нервных клетках изменяется концентрация РНК (^{2, 3, 6-9, 12, 13, 16, 18, 19}).

Задачей настоящей работы было изучение изменения концентрации РНК в мотонейронах беспозвоночных животных (мухи *Calliphora erythroserphala*) на разных этапах развития и при различной интенсивности специфической функции.

Изменение в периферическом поле иннервации через нерв сказывается на развитии интенсивности функции центра, откуда он берет начало (¹⁷).

Поэтому мы изучили содержание РНК в двигательных нервных клетках грудного ганглия, иннервирующих мускулатуру крыльев и ног: 1) у мух, находящихся еще в пупарии, перед самым выходом из него, т. е. не двигавшихся; 2) у мух вскоре после выхода из пупария, когда они еще не летают; 3) у мух, которых мы утомляли, заставляя много летать; 4) у мух, которые после утомления вновь летали с обычной интенсивностью.

В грудном ганглии мух расположены нервные клетки двух основных типов. Во-первых, это униполярные двигательные нейроны, единственный отросток которых выходит из ганглия и идет к мышцам. Они расположены глазным образом в передней и задней боковых группах (^{4, 20}). Мотонейроны представляют собой очень большие клетки с круглым или овальным светлым ядром, содержащим мало хроматина и одно большое ядрышко, и большим количеством мелкозернистой базофильной цитоплазмы. Тигроида они не содержат. Во-вторых, это мелкие ассоциативные или комиссурные клетки с круглым ядром и узким ободком цитоплазмы, часто лежащие в основном нейропиле. Люерс (²⁰) делит их в зависимости от величины на две группы.

Грудные ганглии фиксировались смесью Гелли и заливались в парафин. РНК выявлялась по методу Браше. Для создания во время окраски метиловым зеленым и пиронином одинаковых условий срезы ганглиев мух на разных стадиях развития и находящихся в различных условиях наклеивались на одно предметное стекло.

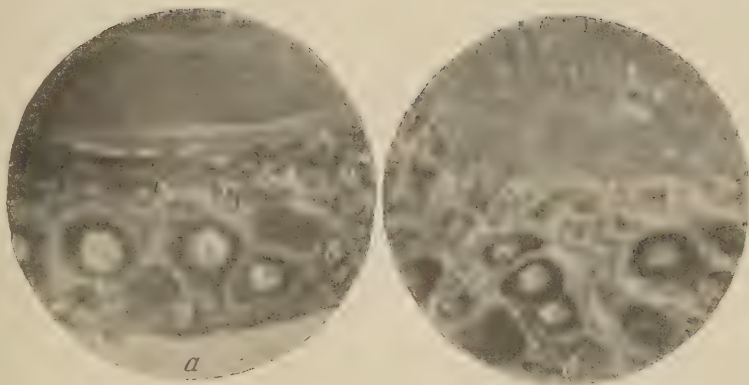


Рис. 1. Нуклеиновые кислоты в мотонейронах *Calliphora erythrocephala*. Микрофотография в ультрафиолетовых лучах (265 мμ). *а* — утомленные насекомые; *б* — контрольные насекомые

Мотонейроны грудного ганглия мух перед самым выходом их из пупария содержат много РНК, цитоплазма и ядрышко их окрашиваются по Унна в ярко-красный цвет. После обработки срезов рибонуклеазой пиронин не окрашивает ни цитоплазмы, ни ядрышка.

В клетке видно большое количество мелких зерен и глыбок разной величины и формы, равномерно заполняющих всю цитоплазму и окрашивающихся по Унна в красный цвет. В мотонейронах, как и в других нервных клетках мух, нет тигроида.

В ядрышке также наблюдается высокая концентрация РНК.

В течение 1,5—2 час. после выхода из пупария мухи еще не способны к полету и передвигаются при помощи ног. Концентрация РНК в цитоплазме и ядрышке мотонейронов только немного снижается по сравнению с предыдущей стадией. Некоторое уменьшение концентрации РНК связано, по-видимому, с дифференцировкой нервных клеток в процессе развития мухи.

Через 2 часа после вылупления мухи начинают летать. Содержание РНК в их мотонейронах в это время в общем не меняется.

Если же мух утомляли (мы помещали их в проволочный каркас, затянутый марлей и заставляли почти непрерывно летать в течение часа-полтора), то содержание РНК в цитоплазме и ядрышке сильно снижается, и по Унна они окрашиваются в бледно-розовый цвет.

Интересно отметить, что концентрация РНК снижалась только в мотонейронах нервных клеток. В маленьких ассоциативных клетках интенсивность окраски по Унна оставалась на прежнем уровне. Это еще раз показывает, что снижение концентрации РНК в мотонейронах было вызвано истощением клеток вследствие длительного утомления иннервируемых ими мышц.

Было произведено сравнение количества РНК в мотонейронах мух, которых утомляли, по сравнению с обычными. Н. В. Нечаева, по нашей просьбе, с помощью ультрафиолетовой цитофотометрии определила оптическую плотность РНК в цитоплазме мотонейронов мух, которых экспериментально утомляли, и мух того же возраста, но не подвергнутых экспериментальному воздействию (способ обработки и анализа см. (2)).

Оказалось, что у контрольных мух средняя оптическая плотность РНК в цитоплазме мотонейронов составляла $0,33 \pm 0,02$, а у опытных только $0,024 \pm 0,01$ *. На микрофотографии ясно видно, что поглощение ультрафиолетовых лучей с длиной волны 265 мμ цитоплазмой и ядрышками мотонейронов грудного ганглия опытных мух меньше, чем контрольных (рис. 1).

Если мух после утомления больше не трогать, то через некоторое время в мотонейронах начинается накопление РНК; вокруг ядра после окраски метиловым зеленым и пиронином появляется ярко-красный ободок. Вся остальная цитоплазма остается бледно-розовой. Затем этот ободок начинает расширяться, и через некоторое время концентрация РНК повышается по всей цитоплазме, наблюдается только падение градиента содержания РНК от края ядра к периферии клетки (рис. 2).

Концентрация РНК в ядрышках становилась больше перед тем, как наблюдалось увеличение ее концентрации в цитоплазме около ядра.

Все приведенные данные показывают, что концентрация РНК в теле и в ядрышке мотонейронов грудного ганглия мухи *Callyphora erythrocephala* изменяется на разных этапах развития и в зависимости от их функционального состояния.

Накопление РНК около ядерной оболочки в начале обогащения его цитоплазмы говорит о том, что синтез РНК начинается около ядра. Кас-

* Выражаем сердечную благодарность Н. В. Нечаевой за проведенные определения.

перссон (¹³) считает, что гистоноподобные белки образуются в ядрышке выходя из ядра и индуцируют синтез рибонуклеопротеидов около ядерной оболочки. Однако наличие гистонов в ядрышке ставится под сомнение (¹⁴), и гипотеза Касперсона в этом отношении не подтвердилась.

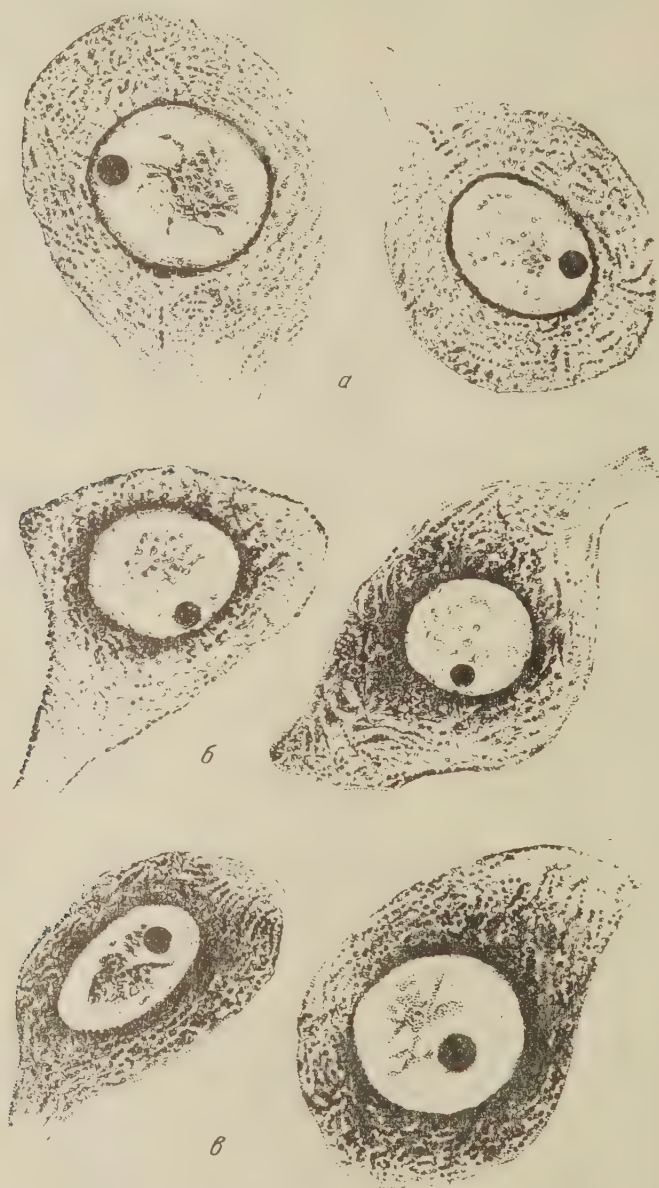


Рис. 2. РНК в мотонейронах *Callyphora erythrocephala*. Окраска метиловым зеленым и пиронином. *а* — переутомленные насекомые; *б* — насекомые, отдохавшие 2 часа; *в* — отдохавшие 6 час.

Ряд авторов считают, что РНК образуется в ядре и затем, хотя бы частично, переходит в цитоплазму (^{5, 11, 14, 15}). Кроме того, РНК образуется также и в цитоплазме. При этом остается неясным взаимоотношение РНК, проникшей в цитоплазму из ядра — и синтезированной непосредственно в цитоплазме.

Во всяком случае, описанные картины показывают, что РНК образуется и накапливается в цитоплазме в процессе ее непосредственного взаимодействия с ядром.

Белки играют важную роль в функциональном метаболизме нервной ткани (^{21, 22}). При выполнении нейронами их специфической деятельности расходуется белок, что приводит к повышению концентрации РНК (^{3, 6, 7, 18, 19}). Это положение подтверждается также и материалом настоящей работы.

Однако это правильно только в тех случаях, когда интенсивность функции клеток находится в нормальных, физиологических, пределах. В случаях же переутомления нейронов синтез РНК не поспевает за ее расходом в процессе синтеза белка и концентрация РНК снижается.

Если интенсивность функции нервных клеток вновь становится нормальной, концентрация РНК в ядрышках и цитоплазме вновь повышается до исходных пределов.

Эта закономерность, показанная ранее для нервных клеток позвоночных животных, оказалась характерной и для не содержащих тигроида мотонейронов мух.

Аттарди (¹²) перераздражал при помощи напряженной мышечной работы клетки Пуркинье мозжечка крысы и наблюдал в них увеличение концентрации РНК. Он считает, что его данные противоречат результатам тех авторов, которые в сходных условиях получили уменьшение концентрации РНК в нервных клетках.

В свете приведенных выше фактов и соображений ясно, что интенсивность раздражения клеток Пуркинье, примененная Аттарди, не выходила за пределы нормы. Если бы интенсивность раздражения была больше, наблюдалось бы снижение концентрации РНК.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Белозерский. Нуклеопротеиды и нуклеиновые кислоты растений и их биологическое значение, М., 1959. ² В. Я. Бродский, Н. В. Нечаева, Биофизика, 3, 269 (1958). ³ В. Я. Бродский, Н. В. Нечаева, Цитология, 1, 172 (1959). ⁴ А. А. Заварзин, Очерки по эволюционной гистологии нервной системы, М., 1941. ⁵ Б. В. Кедровский, Цитология белковых синтезов в животной клетке, М., 1959. ⁶ L. V. Levinson, Proc. of XV Intern. Congr. Zool., 1959. ⁷ Л. В. Левинсон, Сборн. Вопросы цитологии, гистологии и эмбриологии, Рига, 1960, стр. 21. ⁸ Л. В. Левинсон, М. И. Лейкина, Цитология, 2, 9 (1960). ⁹ Л. В. Левинсон, Л. Д. Попова, Д. А. Сахаров, ДАН, 124, 1317 (1959). ¹⁰ Г. И. Роскин, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 36, 3 (1959). ¹¹ Р. Б. Хесин, Биохимия цитоплазмы, М., 1960. ¹² G. Attardi, Exp. Cell. Res., Suppl. 4, 25 (1957). ¹³ T. Caspersson, Cell. Growth and Cell. Function, 1950. ¹⁴ J. Brachet, Biochemical Cytology, 1957. ¹⁵ J. Brachet, Les Nucleoproteines. Inst. Intern. de Chim. Solvay, 1959, p. 3. ¹⁶ C. A. Hamburger, H. Hyden, Acta oto-laryng., Suppl. 75, 53 (1949). ¹⁷ V. Hamburger, Biochem. of the Develop. Nerv. Syst., 1955, p. 52. ¹⁸ H. Hyden, Acta physiol. Scand., 6, Suppl. 17 (1943). ¹⁹ H. Hyden, Symp. Biochem. of Centr. Nerv. Syst., 1960, p. 64. ²⁰ Th. Lüers, H. Kopf, H. Lüers, Biol. Zbl., 72, 478 (1953). ²¹ D. Richter, Symp. Biochem. of Centr. Nerv. Syst., 1960, p. 173. ²² R. Vrba, J. Volbergrova, Symp. Biochem. of Centr. Nerv. Syst., 1960, p. 131.

Л. А. ШЕКОЯН

СТЕПЕНЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЙ В УРОВНЯХ АНТИТЕЛ К НЕКОТОРЫМ ТИПАМ ЕСНО- И КОКСАКИ-ВИРУСОВ У ЗДОРОВЫХ ДЕТЕЙ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 28 X 1960)

С применением культуры ткани из почек обезьян было связано выделение из кишечного тракта человека большой и разнородной группы цитопатогенных агентов, объединенных в настоящее время в группу кишечных вирусов⁽⁴⁾, которая включает в себя полиовирусы, вирусы ЕСНО и вирусы группы Коксаки.

Для определения широты распространения кишечных вирусов среди населения помимо вирусологических исследований применялся ряд более обширных серологических исследований с γ -глобулином^(1,3,5), а также с сыворотками, полученными у здоровых лиц^(2,6,7,8). Было установлено, что антитела обнаруживаются ко всем типам кишечных вирусов, однако в каждой стране преобладал тот или иной тип антител.

При вирусологическом обследовании здоровых детей, проведенном нами в течение 1957—1958 гг., была выделена большая группа кишечных вирусов, в числе которых наиболее многочисленными оказались вирусы Коксаки (типы А₉, В₂, В₃, В₅) и вирусы ЕСНО (типы 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 19).

Целью настоящего исследования было выяснение степени распространения некоторых из этих вирусов в тех детских учреждениях, в которых они были обнаружены.

Образцы сывороток были получены в апреле — мае и октябре 1957 г. у здоровых детей дошкольного возраста, размещенных в различных детских учреждениях г. Москвы. Всего было собрано 111 парных проб и 83 непарных, в числе которых 38 были взяты весной и 45 — осенью.

Нейтрализующие антитела определялись против 100 ТЦПД₅₀-штаммов, идентифицированных нами как ЕСНО типов 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, а также Коксаки типов А₉ и В₅. Каждый из этих типов вирусов тестировался с образцами сывороток, взятыми в тех детских коллективах, в которых они были выделены.

На каждое разведение сывороток (1 : 10, 1 : 50, 1 : 250) использовались 2 пробирки с культурой ткани из почек обезьян.

При вирусологическом исследовании в первом коллективе (ясли № 397) были выделены вирусы ЕСНО типов 6, 9 и 14. Напряженность инфицирования среди 38 детей этого коллектива в отношении вирусов ЕСНО 6, 9 и 14 в первых пробах сывороток составляла, соответственно, 57,9; 89,4 и 36,8% (рис. 1).

Во вторых пробах сывороток (от 30 детей), собранных через 6 мес., процент содержащих антитела к вирусам ЕСНО 6 и 9 значительно снизился (50 и 83,3% соответственно); в отношении же ЕСНО 14 наметился прирост сывороток к антителам на 10% (46,6%). Из 7 детей, выделявших в период первого обследования вирус ЕСНО типа 6, кровь была взята у 4;

у 3 из них антитела определялись в титре 1 : 50 и 1 : 250, а у 4-го было отмечено повышение титра с 1 : 10 до 1 : 50. Из числа 12 детей, выделявших вирус ЕСНО 9, кровь была взята только у 6. Серологические данные при этом оказались следующими: в 1 случае было отмечено нарастание титра антител с 1 : 10 до 1 : 50; в 4 случаях антитела определялись в титре 1 : 50 и 1 : 250; и в 1 случае было отмечено снижение титра с 1 : 250 до 1 : 50.

У 2 детей — носителей вируса ЕСНО 14 — появились гомологические антитела в титре 1 : 10.

В другом коллективе (детский сад № 409) были выделены вирусы ЕСНО типа 8 и 14, а также вирусы Коксаки типа А₉. В первых образцах сывороток от 81 ребенка этого коллектива процент содержащих антитела к вирусам ЕСНО 8 и 14 и Коксаки А₉ составлял, соответственно, 49,3; 53,0 и 54,3%. Во вторых образцах увеличился процент сывороток с антителами к упомянутым вирусам на 5,4; 5,0 и 1,2%, т. е. около 60% детей уже содержали гомологические антитела к указанным вирусам (рис. 2).

Вирус ЕСНО типа 8 был выделен лишь у 1 ребенка, в сыворотке которого отмечено нарастание титра гомологических антител с 1 : 10 до 1 : 250.

Из 4 детей, выделявших вирус ЕСНО типа 14, нарастание антител было отмечено у 2; у 3-го произошло снижение первоначального титра; а у 4-го титры антител остались неизменными.

Вирусы Коксаки А₉ были выделены у 10 детей, причем сыворотки исследовались у

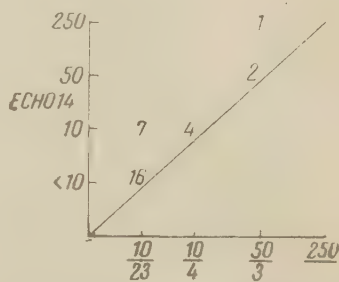
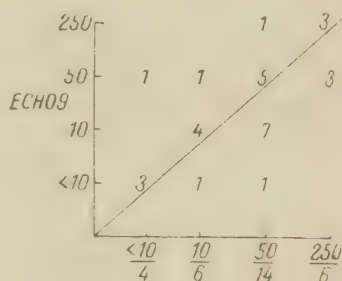
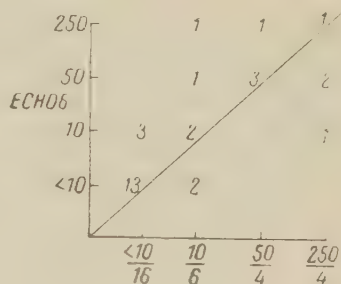


Рис. 1. Динамика изменений в уровнях антител к вирусам ЕСНО типов 6, 9, 14 в сыворотках 30 детей. По оси ординат — обратная величина титра антител во вторых пробах; по оси абсцисс: над чертой — обратная величина первоначального титра антител; под чертой — число сывороток, содержащих указанные титры антител

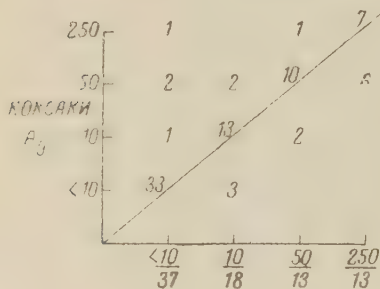
9 из них. В одном случае антитела оказались на уровне 1 : 250; в остальных 8 случаях первоначальные титры антител не изменились (1 : 50, 1 : 250).

Таблица 1

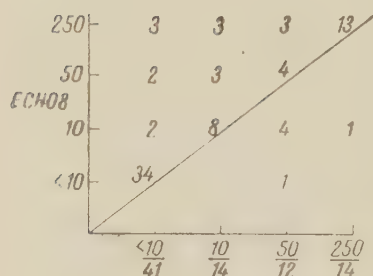
Инфицирование вирусами ЕСНО в октябре 1957 г. в Доме ребенка № 20

Типы выделен. вирусов	Число обслед. сывороток	Уровни антител				Число детей с антителами	
		титр <10	титр 10	титр 50	титр 250	абс.	%
ЕСНО 5	35	17	6	6	6	18	51,4
ЕСНО 6	35	10	12	9	4	25	71,4
ЕСНО 7	35	11	9	5	10	24	63,5
ЕСНО 12	35	9	9	14	3	26	74,2
ЕСНО 14	35	16	7	9	3	19	54,2

В следующем коллективе (Дом ребенка № 20) вирусы ЕСНО были выделены как в период первого (типы 6 и 14), так и второго обследования (типы 5, 7, 12). У всех вирусоносителей были обнаружены гомологические антитела в разведении 1 : 10 и выше (табл. 1). Наиболее напряженным было инфицирование ЕСНО-вирусами типов 6, 7, 12 (соответственно, 71,4; 63,5 и 74,2% — табл. 1), однако и в отношении к другим типам ЕСНО-вирусов, как-то ЕСНО 5 и 14, были обнаружены антитела в более чем половине случаев (51,4 и 54,2% соответственно).



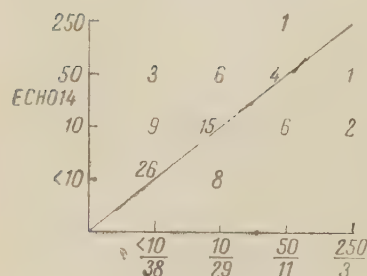
Наконец в четвертом коллективе (ясли № 387) были выявлены носители вирусов ЕСНО типа 14 и 15, а также Коксаки В₅. Ввиду того, что ко времени взятия проб сывороток указанные вирусоносители были из коллектива, серологическое исследование проводилось только с 10 пробами сывороток, взятыми у остальных детей этого коллектива.



Нейтрализующие антитела к вирусу ЕСНО типа 14 были обнаружены в 8 из 10 случаев, причем в 2 из них антитела определялись на уровне 1 : 250 и в 3 случаях — на уровне 1 : 10 и 1 : 50.

Антитела к вирусу ЕСНО типа 15 содержались в половине случаев (5 из 10) при низких титрах.

Антитела к вирусу Коксаки В₅ среди детей этого коллектива, выявить не удалось; во всяком случае, в разведении сыворотки 1 : 10 они не определялись.



При сравнении интенсивности образования высоких титров антител различными типами вирусов ЕСНО и Коксаки выясняется, что высокие и средние титры антител в большинстве случаев образуют те из ки-

Рис. 2. Динамика изменений в уровнях антител к вирусам Коксаки А₉ и ЕСНО типов 8, 14 в сыворотках 81 ребенка. Объяснение см. рис. 1

шечных вирусов, которые вызывают в культуре ткани цитопатогенный эффект в более ранние сроки и имеют высокие титры. Такими вирусами в наших исследованиях оказались ЕСНО типов 5, 6, 7, 8, 9, 12 и Коксаки А₉ (рис. 1 и 2). Высокие титры антител к этим вирусам содержались в 57—77% случаев из числа содержащих антитела. Вирусы ЕСНО типа 14 в 93—100% случаев вызывают образование низких и средних титров антител, а вирусы ЕСНО типа 15 образуют только низкие титры антител.

В течение 6 мес., прошедших между двумя обследованиями, титры антител во вторых образцах претерпевали изменения двоякого рода: в сторону повышения (от 8,6 до 23,4% случаев) и в сторону снижения (от 7,4 до 40% случаев) первоначального уровня антител. Изменения титров антител преимущественно в сторону повышения были отмечены в отношении вирусов ЕСНО 6, 8, 14 и имели место, соответственно, в 20; 19 и 23,4% случаев.

В отношении же антител к вирусам ЕСНО 9 и Коксаки А₉ отмечались изменения преимущественно в сторону снижения первоначального уровня

антител, которое имело место соответственно в 40 и 13,5% случаев. Причины сезонных колебаний в титрах антител требуют особого изучения. По-видимому, это связано с периодами наибольшего распространения и угасания циркуляции различных типов кишечных вирусов.

Институт по изучению полиомиелита
Академии медицинских наук СССР

Поступило
17 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. К. Ворошилова, Журн. гигиены, эпидемиол., микробиол., иммунол., 4, 280 (1960). ² H. Gelfand, W. Henigst et al., Abstracts of the Papers VI Intern. Congr. on Tropical Med. and Malar., Lissabon, 1958. ³ E. Ludwig, W. Hammon, Federat. Proc., 15, 601 (1956). ⁴ J. Melnick, Scientific Am., 2, 88 (1959). ⁵ V. Monaci, Giorn. malatt. infett. e parass., 9, 87 (1957). ⁶ B. Ormsbee, J. Melnick, J. Immunol., 79, 384 (1957). ⁷ M. Ramos-Alvarez, A. Sabin, Am. J. Publ. Health., 46, 295 (1956). ⁸ R. Sjaathoff, H. Mittelstfuss, Klin. Wschr., 35, 311 (1957).

А. Ф. ИВАНИЦКАЯ и З. Н. ФАЛЕЕВА

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ЛУЧЕЙ Co^{60} НА ЭПИТЕЛИЙ КИШЕЧНИКА КУРИНОГО ЭМБРИОНА В КУЛЬТУРЕ ТКАНИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 IX 1960)

Гамма-лучи Co^{60} при действии на культуры сердечных фибробластов эмбриона курицы, по нашим данным ⁽¹⁾, вызывают снижение, а при высоких дозах полное и необратимое подавление митотической активности, уменьшение индекса роста, а также очень серьезные цитологические расстройства. Представляет интерес выяснить, как в тех же условиях поведет себя кишечный эпителий, ткань, которая при тотальном облучении взрослых животных, в соответствии с данными многочисленной литературы (^{2,3} и др.), оказывается очень чувствительной. Именно такая задача и стояла перед настоящим исследованием. Ввиду того, что культивирование эпителия кишечника взрослых животных затруднено наличием в нем бактериальной флоры, мы в качестве объекта для изучения взяли кишечный эпителий куриного эмбриона в возрасте 7—8 дней. Культивирование производилось методом висячей капли без применения пассажей в среде, состоящей из куриной плазмы и куриного эмбрионального экстракта, взятых в равных частях. Эксплантация производилась на поверхность полусвернувшегося сгустка. Сверху эксплантат покрывался каплей эмбрионального сока. Таким путем для роста эпителия создавались условия пограничности. Несмотря на соблюдение этих условий, особенность клеток эпителия лизировать плазменный сгусток проявлялась очень часто, что служило большой помехой в работе.

Для анализа клеточных реакций на облучение мы избрали рост эпителия по типу мембран, измерявшийся планиметрически по методу Иблинга, и цитологическую характеристику составляющих их клеток. К сожалению, мы не могли использовать в качестве критерия количество и характер митозов, так как они в мембранах были очень редки, о чем существуют указания и в литературе ⁽⁴⁾. Мы облучали готовые культуры через сутки после их изготовления гамма-лучами Co^{60} на установке ГУБЭ-800, сконструированной для радиобиологических экспериментов ⁽⁵⁾. В нашей работе были использованы дозы от 100 до 200 000 г. Условия облучения были следующие: мощность дозы 96—590 ч/мин, фокусное расстояние 18—45 см. Облучение культур производилось при температуре 37,5—38,0°, т. е. в тех же условиях, в которых шло инкубирование.

Аналізу подвергались как живые культуры, наблюдения за которыми производились с нагревательным столиком микроскопа, так и фиксированные покрашенные препараты культур. Для фиксации употреблялась жидкость Сан-Феличе по прописи П. И. Живаго. Фиксирование контрольных и опытных культур производилось одновременно в следующие сроки: сразу после облучения, через сутки и через двое,—таким образом, наблюдения за культурами велись на протяжении трех суток их жизни. Культуры окрашивались тотально гемалауном с докраской эозином. Полученные материалы обрабатывались биометрически.

За сутки после постановки культур растущие мембраны достигали размеров, выражавшихся величиной 312 ± 39 . Мембраны были нередко двухслойные, но мы учитывали только одну поверхность. На периферии мембран клетки располагались значительно более тесно, чем в других местах и имели полигональную форму. Размеры ядер клеток, определяемые окуляр-микрометром, представляли произведение двух взаимно перпендикулярных диаметров и выражались в среднем величиной $23,3 \pm 1,4 \mu^2$.

В последующие двое суток размеры мембран увеличивались, достигая к 3 суткам культивирования 1092 ± 261 . В растущих мембранах увеличивались размеры составляющих их клеток, о чем можно судить по размерам ядер клеток, которые к 3 суткам жизни культур достигали $28,76 \pm 0,7 \mu^2$.

Клетки, составляющие мембраны контрольных культур, довольно однообразны как по размеру, так и по внутреннему строению. Ядра клеток округло-овальной формы с одним-двумя ядрышками. Цитоплазма тонко структурирована. Среди клеток мембран встречались редкие митозы разных стадий.

Наблюдения за живыми культурами и изучение готовых фиксированных препаратов культур, облученных 100 г, показало, что они мало чем отличались от контрольных, необлученных, культур. Правда, размеры их мембран были несколько уменьшены, так что к 3 суткам жизни достигали лишь 624 ± 154 , однако по характеру клеточного состава и размерам их ядер ($25,54 \pm 0,85 \mu^2$) они оказывались близкими к таковым контрольных культур. Среди клеток мембран этих культур, как и в контроле, встречались редкие митозы, на всех стадиях деления.

Таким образом, облучение культур в дозе 10 г несколько тормозило рост мембран по сравнению с необлученными культурами, но в остальных отношениях никаких изменений облучение гамма-лучами в этой дозе не вызывало.

Культуры, облученные 1000 и 5000 г, развивались после облучения медленнее контрольных и облученных 100 г. К 2 суткам их жизни размеры мембран достигали 485 ± 93 .

Детальное изучение препаратов этих культур обнаружило, что ядра их клеток в среднем крупнее, чем у контрольных ($39,2 \pm 0,84 \mu^2$). На общем фоне вообще укрупненных ядер встречались ядра очень крупных размеров ($84-108 \mu^2$), появлявшиеся сразу после облучения. Они составляли 8,4%. Через сутки количество их увеличивалось до 14,4%, а размеры отдельных достигали $130 \mu^2$. Однако и в этих культурах встречались редкие митозы, находящиеся на разных стадиях (рис. 1). К сказанному следует добавить более раннее образование жира в цитоплазме этих клеток.

Характеристика культур, облученных 1000 и 5000 г, очень сходна, поэтому мы не даем отдельного описания. Таким образом, облучение культур кишечного эпителия в дозах 1000 и 5000 г заметно тормозит рост мембран, вызывает преждевременное образование жира в цитоплазме их клеток и появление в больших количествах (14,4%) очень крупных ядер, но не подавляет способности клеток к клеточному делению.

Наблюдения за живыми культурами, облученными 50 000 и 75 000 г, обнаружили, что сразу после облучения, вернее за время облучения, имевшиеся в некоторых культурах мембраны разрушались, а на их месте отставались скопления детрита. В таких случаях нередко наряду с этим происходило разрастание соединительной ткани. Однако распад мембран происходил не во всех облученных культурах. В некоторых они оставались, разрастались и к 3 суткам жизни культур достигали размеров 714 ± 175 . Характер этих мембран был не таким спокойным и равномерным, как в контроле. Они обладали полостями разжижения, имели большие бесклеточные пространства (рис. 2). Характерной особенностью этих мембран был необычайный полиморфизм ядер клеток в отношении их размера и формы (рис. 3). Сразу после облучения средний размер ядер этих мембран был $45,66 \pm 4,32 \mu^2$, а к 3 суткам жизни культур их размер достигал $54,3 \pm$

$1,8 \mu^2$. На фоне этих укрупненных ядер встречались ядра гигантских размеров, достигавшие $150 \mu^2$. Количество ядер сверхкрупных размеров ($121,5 \pm 6,12 \mu^2$) достигало 21,05%. Значительно увеличенными были также ядрышки, принимавшие гантелевидную, а нередко причудливую форму, или же оказывавшиеся раздробленными. Митозов в этих культурах никогда не происходило. На периферии мембран нередко можно было видеть отторгнутые, постепенно «ошаривающиеся» дегенерирующие клетки. Таким образом, облучение культур в дозах 50 000 и 75 000 г приводило растущие мембраны за время их облучения или ко 2—3 суткам жизни культур к их распаду без каких-либо признаков восстановления.

Последние использованные нами дозы были 100 000 и 200 000 г. За время облучения в культурах происходил распад выросших мембран в 100% случаях. Немногочисленные клетки, оставшиеся живыми, имели пузыревидные разбухшие ядра размеров в среднем $76,23 \pm 1,1 \mu^2$ (рис. 4). Эти клетки не были между собой связаны, и, по-видимому, находились на грани между жизнью и смертью.

Анализируя полученные результаты и сопоставляя их с литературными данными, необходимо отметить прежде всего следующее. Отличительной особенностью облученных культур кишечного эпителия при применении всех упомянутых доз (за исключением 100 г) являлось возникновение полиморфизма клеточных ядер растущих мембран, достигающее тем более отчетливого и резкого выражения, чем более высокая доза применялась для облучения. Эта особенность отмечалась и другими исследователями (⁶⁻⁸). В данной работе образование крупных ядер впервые наблюдалось в культурах, облученных 1000 г. Так как они появлялись сразу после облучения, это обстоятельство позволяет высказать предположение, что укрупнение размеров ядер покоящихся клеток является первой типичной реакцией на облучение, в основе которой, вероятно, лежат процессы набухания. Некоторые исследователи (⁹) рассматривают это явление как выражение повышенного функционального состояния клетки, в основе которого лежит повышенный синтез хромосомальных веществ.

Второй отличительной чертой облученных культур, особенно при действии более высоких доз радиации (1000 г и выше), является более слабый рост эпителия, а также, и особенно, неоднородность растущих мембран. Нам кажется, что это последнее связано с процессами лизиса плазменного сгустка, происходящего особенно быстро при действии высоких доз радиации.

Характерная особенность эпителия при эксплантации состоит в сохранении взаимосвязи отдельных клеточных элементов растущих мембран благодаря наличию межклеточного склеивающего вещества. Рост мембран, по мнению разных исследователей, происходит в результате действия различных факторов, в частности за счет перемещения групп клеток без нарушения взаимосвязи, за счет увеличения поверхности отдельных свободных клеток краевой зоны, за счет изменения формы клеток и смещения их вдоль краевой зоны (¹⁰).

При помощи метода микрокино съемки мы наблюдали, что помимо упомянутых способов рост мембран происходит в результате деятельности периферических краевых клеток, обладающих способностью образовывать псевдоподии, передвигаться с их помощью вперед и растягивать мембрану. В результате действия всех перечисленных факторов рост мембран увеличивается очень быстро, имея крайне ограниченное количество делящихся клеток.

Облучение, особенно при высоких дозах радиации, как уже говорилось, вызывает разжижение среды и нарушение целостности клеток мембран и ведет к потере возможности передвижения массивами, в результате чего растущие мембраны становятся неравномерными.

Сопоставляя полученные результаты по действию разных доз радиации на эксплантированный кишечный эпителий куриного эмбриона с таковыми,

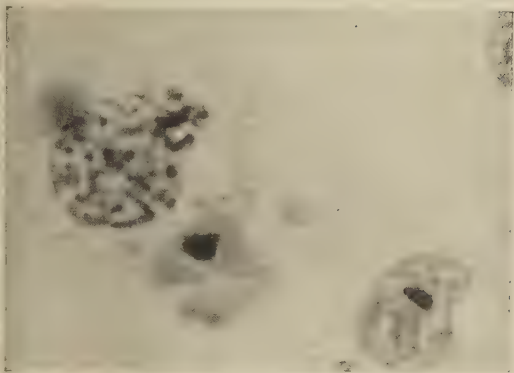


Рис. 1. Профаза в культуре, облученной 1000 г. Через сутки после облучения. Ок. 10, об. 90 ×

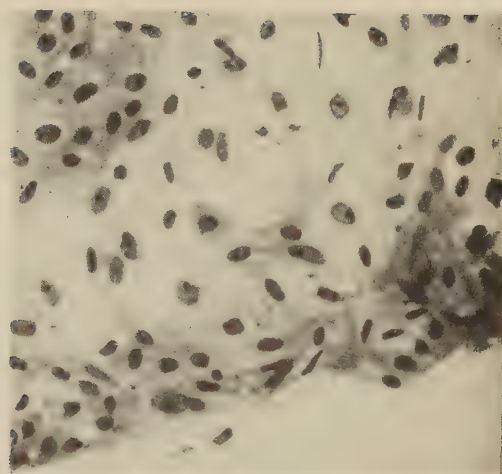


Рис. 2. Культура через 2 суток после облучения 50 000 г. Мембрана неравномерная. Ок. 10, об. 20 ×

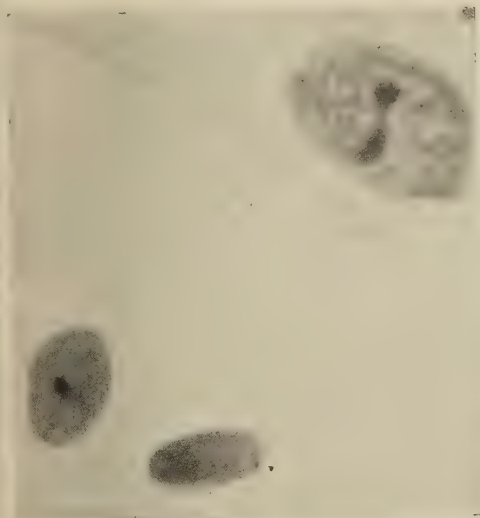


Рис. 3. Полиморфизм ядер и ядрышек клеток мембран через 2 суток после облучения 50 000 г. Ок. 10, об. 90 ×

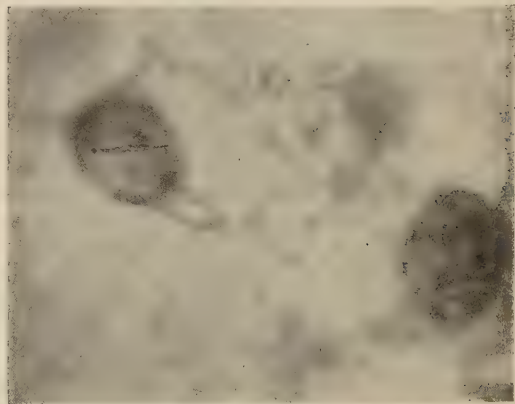


Рис. 4. Единичные клетки культуры сразу после облучения 200 000 г. Ядра разбухшие, пузырьковые. Ок. 10, об. 90 ×

полученными для межмышечной соединительной ткани (¹), можно отметить общность реакций этих двух тканей.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
23 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Иваницкая, З. Н. Фалеева, ДАН, 133, № 3, 709 (1960).
² H. Quastler, Radiation Res., 4, 303 (1956). ³ H. M. Patt, A. M. Brues, Radiation Biol., 7, p. 2, ch. 15, 959 (1954). ⁴ B. Ephrussi, A. Litvac, Arch. exp. Zellforsch., 16 (1934). ⁵ А. В. Бибергаль, М. М. Коротков, О. Г. Аракелов, Биофизика, 3, в. 1, 118 (1958). ⁶ H. Schenker, Zs. mikr.-anat. Forsch., 60, 589 (1954). ⁷ E. Wendt, Zs. Zellforsch., 49, H. 6, 677 (1959). ⁸ R. Sommer, Acta anat., 29, № 3, 236 (1957). ⁹ H. K. Parchwitz, E. Parchwitz, Strahlentherapie, 1957. ¹⁰ M. Franceschini, Monit. zool. ital., 65, Suppl. 252 (1957).

С. С. ВАСИЛЕЙСКИЙ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИАЛИЗИРУЕМОГО ГЕМОПОЭТИЧЕСКОГО ФАКТОРА ЖЕЛУДКА

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 1 XII 1960)

Начало изучения диализируемого гемопоэтического фактора желудка (ДГФЖ), вызывающего ретикулоцитарную реакцию у крыс (^{15,16}) и стимулирующего миграцию лейкоцитов в лейкоцитарной пленке (^{2,4,9}), исторически было связано с исследованием внутреннего фактора Касла (⁸). Основанием к этому послужило одновременное отсутствие обоих факторов при пернициозной анемии.

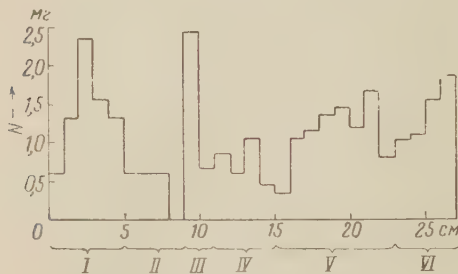
Впоследствии, однако, появились данные, указывающие на то, что фактор, который вызывает у крыс ретикулоцитарную реакцию, не тождествен внутреннему фактору, поскольку первый способен к диализу (^{11-14,3,4,9}),

в то время как внутренний фактор не проходит через мембраны из коллодия и целлофана (⁷).

До настоящего времени не проводилось работ по очистке ДГФЖ и изучению его химических свойств. В связи с этим нами была сделана попытка частично очистить ДГФЖ при помощи хроматографии на бумаге. Дана также некоторая химическая характеристика активных и неактивных фракций.

В качестве исходного материала мы брали слизистую желудка

Рис. 1. Распределение азота по длине хроматограмм. I—VI — номера фракций



кошек немедленно после забоя животных. Обрезки слизистой, взятой от 3 животных, инкубировали 20 мин. в рингеровском растворе при 37°. Секрет, выделявшийся из переживающей слизистой, диализировали против $\frac{1}{3}$ объема дистиллированной воды в течение 2 суток, после чего жидкость из внешнего сосуда замораживали и в таком виде хранили до момента использования.

В каждом диализате проводили реакцию на наличие белка с 0,4 М сульфосалициловой кислотой. В случае попадания белка в диализат последний не исследовали.

Хроматографическое разделение производили на медленно работающей хроматографической бумаге (Ленинградской фабрики им. Володарского), предварительно промытой 25% муравьиной кислотой. Диализат наносили в количестве 2 мл полосой 15 см ширины и 3 см длины при постоянном подсушивании в струе воздуха без подогревания. Проводили нисходящую хроматографию в *n*-бутаноле, насыщенном водой при 22°. Через 16 час. хроматограмму высушивали. Фронт растворителя за это время мигрировал приблизительно на 28 см.

Рассматривая хроматограмму при облучении ультрафиолетовой лампой БУВ-15 со светофильтром УФС-1, на бледно люминесцирующем фоне бумаги наблюдали следующую картину: 1) место нанесения светилось бледно-розовым светом (фракция I); 2) через небольшой интервал отмечалось

Таблица 1

Сводные данные по результатам биологического, химического, спектрофотометрического и других исследований фракций хроматограммы

	Фр. I	Фр. II	Фр. III	Фр. IV	Фр. V	Фр. VI
R_f	0	0,16—0,19	0,19—0,31	0,31—0,39	0,39—0,90	0,90—1,00
Люминесценция в у.-ф.	Розовая	Яркая белая	Не яркая сиреневая (бумажный фон)	Затемнение	Сиреневая (бумажный фон)	Яркая зеленовато-голубая
Спектр поглощения в у.-ф.			Плавное повышение к 230	258	Плавное повышение к 230	Плавное повышение к 230
максимум, мμ	275	282	0,09	0,25	0,34	0,87
его оптическая плотность	0,53	0,70				
минимум, мμ		255				
его оптическая плотность		0,38				
Общий азот, мг	7,0	1,8	3,1	2,9	8,5	5,5
Аминокислоты, мг	1110	151	274	196	610	275
Окраска на пурины и пиримидины	+	+	—	—	—	—
Реакция Дише	—	+	—	—	—	—
Окраска на редуцирующие вещества	++	+	—	—	—	—
Положение свидетеля—витамина В ₁₂	+	+	—	—	—	—
	$R_f=0,052$					
Положение свидетеля—фолиевой кислоты	+	—	—	—	—	—
Окраска на сахара с о-толуидином и салициловой к-той	—	Грязно-коричневая (гексозы)	—	—	—	—
Биологическая активность: коэффициент повышения миграции лейкоцитов (средн. из 10 опытов)	1,20	1,24	1,14	0,93 (0,51—1,52)		1,31
	(0,56—2,32)	(0,47—3,70)	(0,30—1,94)			(0,61—2,32)

пятно, люминесцирующее белым светом (фракция II); 3) далее имелась слегка затемненная узкая зона (фракция III); 4) через небольшой промежуток снова следовала полоса затемнения (фракция IV); 5) затем начиналась широкая область, не отличавшаяся по люминесценции от бумажного фона (фракция V), она представляла переход от фракции IV к ярко люминесцировавшей зеленовато-голубым светом фракции VI, находившейся в непосредственной близости к фронту хроматограммы.

В табл. 1 даны значения R_f , спектрографические и другие данные для всех установленных нами фракций.

Разрезая хроматограммы на узкие поперечные полоски по 1 см каждая и определяя содержание азота в каждой полоске после ее сжигания, мы выявили наличие 5 пиков на графике содержания азота вдоль хроматограммы (рис. 1). При этом положения пиков хорошо совпадали с зонами, обнаруженными при просмотре хроматограмм в ультрамикроскопе, кроме фракции II, которая не обнаруживала своего пика азота.

Фракция V, несмотря на то, что при просмотре в ультрамикроскопе она представляла собой плавный переход от фракции IV к фракции VI и сама была сходна с пустым бумажным фоном, имела свой пик азота, хотя и не особенно резко отделявшийся от пика фракции IV.

После описанного выше предварительного выявления фракций хроматограммы были разрезаны соответственно положению этих зон, и испытана биологическая активность их элюатов в отдельности методом Кахетелидзе⁽²⁾. Элюаты зон IV и V были объединены.

Биологическая активность, выраженная стимулирующим влиянием элюатов на миграцию лейкоцитов, оказалась сосредоточенной во фракции VI. Коэффициент стимуляции миграции (по сравнению с пустым контролем) был равен 1,31. Небольшое увеличение миграции наблюдали при добавлении фракции II, остальные же фракции не давали повышения миграции.

В дальнейших исследованиях мы пытались выяснить, от каких веществ нам удалось очистить ДГФЖ. Для некоторых групп веществ мы количественно определили процент устраненных веществ. Азотсодержащих веществ было устранено 81%; аминокислот, определяемых методом Мура⁽¹⁰⁾, — 89%. Было также установлено, какие соединения двигались на хроматограммах вместе с ДГФЖ (см. табл. 1).

При проведении реакции Дише на дезоксипентозу⁽⁵⁾ положительно реагировала только фракция II. Возможно, она содержит дезоксирибозиды, на что указывает также близкое значение R_f с нанесенным в качестве свидетеля дезоксицитидином.

Редуцирующие вещества, выявляемые при окрашивании серебряным методом⁽¹⁷⁾, были сосредоточены в зоне между фракциями I и II. Эта область давала также положительную реакцию на пурины и пиримидины при окраске по методу Блэчeka⁽⁶⁾, на гексозы с *o*-толуидином и салициловой кислотой⁽¹⁾. Активная в биологическом отношении фракция VI оказалась свободной от пуринов, пиримидинов и сахаров.

Активность фракции VI не была загрязнена витамином B₁₂ и фолиевой кислотой, что было показано путем нанесения на хроматограмму в качестве свидетелей витамина B₁₂ и фолиевой кислоты, растворенных в таком же диализате, какой брали для основных опытов. Витамин B₁₂ двигался со скоростью, промежуточной между фракциями I и II. Фолиевая кислота почти не сдвигалась со старта.

Выводы. ДГФЖ хорошо растворим в бутаноле. Коэффициент распределения между бутановой и водной фазой очень высок, поскольку ДГФЖ двигался на хроматограмме близко к фронту движения подвижного растворителя — бутанола.

Активная в биологическом отношении фракция VI содержит небольшое количество аминокислот по сравнению с общим количеством аминокислот диализата желудочного сока. Эта фракция не содержит пуринов и пиримидинов и сахаров.

Поступило
29 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Бояркин, Физиол. раст., 2, в. 3, 298 (1955). ² М. Г. Кахетелидзе, Совр. пробл. гематол. и переливания крови, в. 26, 18 (1952). ³ О. Б. Макаревич, Пернициозная анемия, Диссертация, 1944. ⁴ Н. А. Федоров, А. М. Намятышева, М. Г. Кахетелидзе, Пробл. гематол. и переливания крови, 1, № 1, 10 (1956). ⁵ Э. Чаргафф, Дж. Дэвидсон, Нуклеиновые кислоты, ИЛ, 1957, стр. 429. ⁶ V. Blazsek, Naturwiss., 45, № 2, 42 (1958). ⁷ D. C. Campbell, B. E. Hall, E. H. Morgan, J. Lab. and Clin. Med., 34, 1590 (1949). ⁸ W. B. Castle, W. C. Townsend, Am. J. Med. Sci., 178, 764 (1929). ⁹ N. A. Fedorov, A. M. Namyatisheva, M. G. Kakhetelidze, Blood, 13, 10, 926 (1958). ¹⁰ S. Moor, W. H. Stein, J. Biol. Chem., 211, 907 (1954). ¹¹ R. Morris, Münch. med. Wschr., 52, 2074 (1932). ¹² R. Morris, L. Schiff, G. Bürger, J. E. Cherman, J. Am. Med. Assoc., 98, 1080 (1932). ¹³ R. Morris, Am. J. Med. Sci., 184, 778 (1932). ¹⁴ R. Morris, J. Am. Med. Assoc., 100, 171 (1933). ¹⁵ K. Singer, Erg. inn. Med., 47, 421 (1934). ¹⁶ K. Singer, L. Wechsler, Klin. Wschr., 19, 668 (1934). ¹⁷ Y. Ueda, J. Chromatogr., 5, 569 (1959).

И. Д. ИВАНОВ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ВОЛНА И ЭНЗИМАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОТЕИНАЗ

(Представлено академиком А. И. Опариным 26 XI 1960)

Полярография белков применяется как метод контроля очистки вируса табачной мозаики ⁽¹⁾, гиалуронидазы ⁽²⁾, цитохрома С ⁽³⁾. Этим же методом определяется активность альдегид- и ксантиноксидазы ⁽⁴⁾, трипсина ⁽⁵⁾, пепсина ^(6,7), актомиозина и фосфорилазы картофеля ⁽⁸⁾. В наших работах методом адсорбционной полярографии показана возможность определения активности протеиназ по снижению высоты максимума системы кобальт (II) — оксихинолин ⁽⁹⁾.

Протеолитические ферменты представляют собою благоприятный объект для полярографических исследований, поскольку эти ферменты сравнительно легко выделяются в кристаллическом виде и, кроме того, они электрофоретически гомогенны. Протеиназы могут служить подходящим объектом для изучения процессов самопереваривания, особенно в связи с температурной активацией и денатурацией этих ферментов.

Процессы самопереваривания кристаллического препарата трипсина и химотрипсина нами исследовались при 30°. Контрольная проба находилась при 0°. В качестве стабилизаторов активности энзима применялись ингибиторы: диизопропилфторфосфат (ДФФ) ⁽¹⁰⁾ и реактив Санджера — динитрофторбензол (ДНФБ) ⁽¹¹⁾. ДФФ многократно использовался в качестве ингибитора энзиматической активности ряда протеиназ, эстераз и эстеразных центров протеолитических ферментов. В настоящее время считают, что в активный центр трипсина, химотрипсина, субтилизина и других ферментов входит гистидин и серин. ДФФ реагирует преимущественно с гидроксильной группой серина.

ДНФБ применялся в качестве специфического реактива на свободные аминные группы в составе белковой молекулы, для идентификации концевой аминокислоты полипептидной цепи. ДНФБ реагирует и с имидазольным кольцом гистидинового остатка в активном центре энзима, в связи с чем может служить ингибитором протеолитической активности. Ингибирующий эффект ДНФБ, однако, менее резко выражен по сравнению с ДФФ, что, по-видимому, связано со структурой энзима.

Инкубация ингибиторов с ферментом проводилась по специальной прописи, указанной в литературе ⁽¹²⁾. ДФФ и ДНФБ в применяемых концентрациях полярографически неактивны. На рис. 1 показан процесс самопереваривания трипсина и химотрипсина при 30° в присутствии ДФФ и ДНФБ.

Как видно из рис. 1, 1, контрольная проба, выдержанная до регистрации полярографической волны при 0°, всегда располагается ниже остальных кривых. При нагревании до 30° высота волны увеличивается (рис. 1, 2). Кривая 3 отражает изменение волны в присутствии ДФФ. Она располагается ниже кривой 2, т. е. энзим становится более устойчивым к самоперевариванию (см. химотрипсин — ХТ на рис. 1). В случае с трипсином (Т), ДФФ не оказывает заметного стабилизирующего влияния. Выше всех рас-

полагается кривая 4 (инкубация в присутствии ДНФБ). ДНФБ не оказывает стабилизирующего влияния на молекулу белка.

В аналогичных условиях исследовался процесс самопереваривания протеиназы *B. subtilis* — субтилизина (рис. 2). Как известно, субтилизин в отличие от других белков показывает одноступенчатую волну (^{13, 14}) (см.

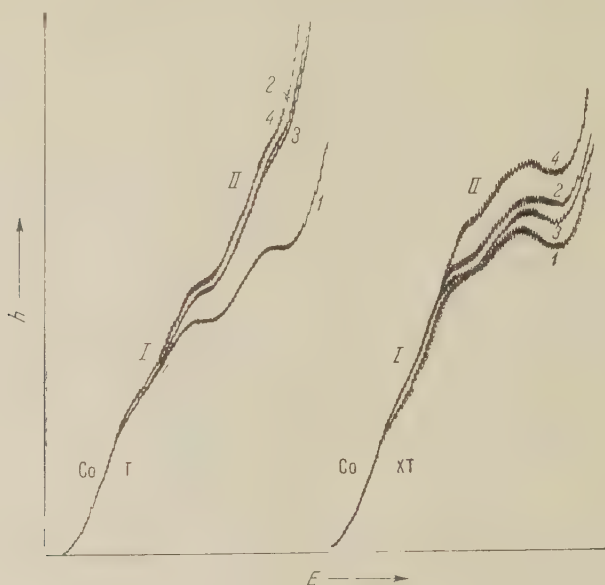


Рис. 1. Стабилизация полярографической волны трипсина и химотрипсина в присутствии ДНФБ и ДФФ в процессе самопереваривания. Т — трипсин; ХТ — химотрипсин; Со — волна иона Со (II); I и II — первая и вторая волны ферментов. I — 1 мл фермента (0,5 мг/мл), 0,2 мл дистиллированной воды, 0,8 мл 0,8 М NaHCO_3 и 3 мл реактива Брди́чка (0,1 мол. аммиачного буфера, 100 мг CoCl_2 на 100 мл буфера). Фермент выдерживался при 0°. 2 — как I, но фермент выдерживался при 30° в течение 30 мин. 3 — как 2, но в присутствии 0,1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М ДФФ. 4 — как 3, но в присутствии 0,1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М ДНФБ. Масштаб дифференциальных кривых 0,5. Начало записи волны при $-1,0$ в. Высота ртутного столба 40 см

рис. 2, С). Высота волны субтилизина снижается в процессе самопереваривания при повышении температуры до 30°. Некоторый стабилизирующий эффект показывает ДНФБ (кривая 2) и ДФФ (кривая 3). Более отчетливое предохраняющее действие оказывает ДФФ.

Влияние температуры на энзиматическую активность протеиназ исследовалось в связи с изменением высоты волны ферментов. Активность субтилизина (к. а.) определялась предложенным нами нефелометрическим методом (¹⁵). Субстратом служил желатин. На рис. 3 показано, что активность субтилизина увеличивается (снижение экстинкции) по мере увеличения температуры до 70°. Параллельно, до 70°, увеличивается и высота волны (h) энзима, после чего она резко снижается (по-видимому, наступает необратимый процесс денатурации).

Опытами Сузуки (⁸) было показано, что высота волны и активность актомиозина и фосфорилазы картофеля снижаются параллельно по мере увеличения температуры. При достижении температуры 37° отмечается резкое снижение к. а. и h. Другими словами, хотя температура находится ниже температуры инактивации энзима, структура молекулы белка изменяется таким образом, что каталитический центр энзима начинает испытывать разрушительное действие процессов денатурации. В случае с субти-

лизином отмечается обратное явление — с увеличением температуры до 70° увеличивается κ . а. и h . Этот факт показывает, что молекула субтилизина при нормальной температуре ($30-40^{\circ}$) не всегда является самой подходящей структурной единицей для проявления каталитической активности.

В результате приведенных данных по самоперевариванию протеиназ и изучению активности этих энзимов по мере изменения высоты волны показано, что активный центр в молекуле белка чувствителен к температуре. Даже в тех случаях, когда температура достигает всего 30° , активный центр трипсина, химотрипсина и субтилизина приобретает такую протеолитическую активность, что она уже отражается на высоте волны.

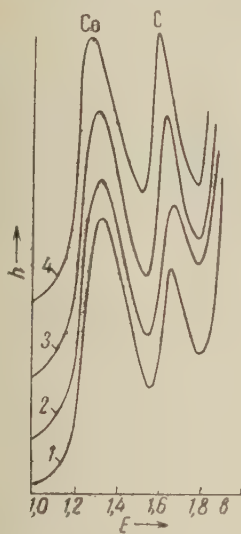


Рис. 2

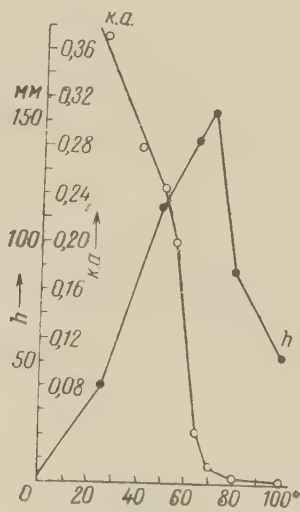


Рис. 3

Рис. 2. Влияние процесса самопереваривания на высоту полярграфической волны субтилизина. К 1 мл (1 мг/мл) субтилизина прибавлено 0,5 мл глюкозы (25 мг/мл), 0,3 мл $0,8\text{ M NaHCO}_3$, 0,4 мл этанола или 0,4 мл $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ДНФБ (соответственно $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ДФФ). Смеси встряхивали в течение 30 мин. при 30° , после чего охлаждали до комнатной температуры (23°) и добавляли 0,4 мл 0,1% раствора крахмала и 3 мл реактива Брдинка. 1 — субтилизин, нагретый до 30° ($h = 58\text{ мм}$). 2 — как 1, но в присутствии ДНФБ ($h = 63\text{ мм}$). 3 — как 2, но вместо ДНФБ присутствовал ДФФ ($h = 78\text{ мм}$). 4 — субтилизин без добавок и нагревания (23° , $h = 78\text{ мм}$). Со — волна кобальта (II), С — волна субтилизина

Рис. 3. Изменение высоты волны и энзиматической активности субтилизина под влиянием температуры. {к. а. — каталитическая активность энзима, h — высота волны субтилизина

Более высокое расположение кривых (см. рис. 1), полученных в опытах с энзимами, выдержанными при 30° , может быть рассмотрено не только в плане анализа процессов самопереваривания протеиназ, но также и в отношении влияния температуры на молекулу белка. Высота волны белка может увеличиваться непрерывно, начиная с 0 до 50° , а иногда и до 70° , в зависимости от структуры белка. В отличие от ДНФБ, ДФФ оказывает отчетливое стабилизирующее действие на молекулу трипсина и особенно химотрипсина. ДНФБ и особенно ДФФ стабилизируют также субтилизин (см. рис. 2, 3 и 4). Поскольку высота волны цистинсодержащих белков (трипсина и химотрипсина) при 30° увеличивается, а высота волны субтилизина при этой температуре снижается, то, по-видимому, в случае с субтилизином большее значение имеют процессы самопереваривания.

Вместе с тем в том и другом случае ДФФ оказывает стабилизирующее влияние на высоту волны, что трудно объяснить только влиянием темпе-

ратуры на молекулу белка. ДФФ блокирует активный центр как трипсина и химотрипсина, так и субтилизина, и в обоих случаях волна проб, содержащих этот ингибитор, располагается ближе к волне проб, выдержанных при 0° или при комнатной температуре (23° в опытах с субтилизином).

Следовательно, наряду с влиянием на высоту волны протеиназ процессов самопереваривания надо принять во внимание и действие температурного фактора.

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
24 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

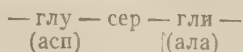
- ¹ G. Ruttkay-Nedecský, *Biochim. et Biophys. Acta*, **26**, 455 (1957).
² L. M. Burreiana, V. Pavlu, *Rev. chim. (Român)*, **2**, 213 (1957). ³ Ch. Carruthers, *J. Biol. Chem.*, **171**, 641 (1947); *Federat. Proc.*, **6**, 242 (1947).
⁴ E. Knobloch, *Rozpravy 2. Třída 2. České Akademie*, **53**, № 26 (1943); *Coll. Czech. chem. Comm.*, **12**, 581 (1947). ⁵ Š. Štokrová, *Chem. Listy*, **48**, 1082 (1954).
⁶ Z. Pokorná, E. Hinzová, *Ceskosl. biol.*, **4**, 112 (1955). ⁷ O. Hrdý, *Chem. Listy*, **44**, 109 (1950). ⁸ T. Suruki, M. Ito, *Japan Biochem. Soc.*, **27**, 574 (1955).
⁹ И. Д. Иванов, *ЖФХ*, № 11 (1960). ¹⁰ L. E. Orgel, *Science*, **130**, 625 (1959).
¹¹ F. Sanger, *Biochem. J.*, **39**, 507 (1945); **44**, 126 (1949). ¹² H. Matsubara, S. Nichimura, *J. Biochem. (Japan)*, **45**, 503 (1958). ¹³ И. Д. Иванов, Р. В. Фениксова, *Биохимия*, **24**, 222 (1959). ¹⁴ И. Д. Иванов, *Биохимия*, **25**, 211 (1960). ¹⁵ И. Д. Иванов, *Микробиология*, **29**, 289 (1960).

В. А. ЯКОВЛЕВ и Е. В. РОЗЕНГАРТ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭСТЕРАЗНОГО ДЕЙСТВИЯ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 7 XII 1960)

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что эстеразы, чувствительные к ингибирующему действию фосфорорганических соединений (ФОС), содержат в своей молекуле в районе активного центра однородную группировку аминокислот ⁽¹⁾:

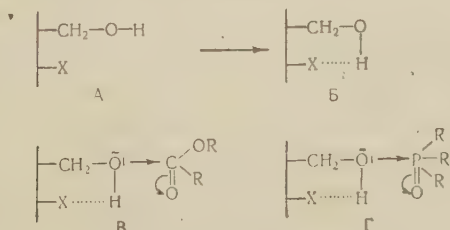


Доказано, что потеря ферментативной активности при воздействии ФОС всегда связана в конечном итоге с фосфорилированием серина по его гидроксильной группе. Кроме того, показано, что в процессе ферментативной реакции гидролиза эфиров образуются производные, ацилированные по гидроксилу серина ⁽²⁾. В то же время сам свободный серин не фосфорилируется и не ацилируется в тех условиях, в которых идет реакция эстераз с ФОС и эфирами ⁽³⁾.

Это противоречие пытались разрешить, предполагая возможность участия имидазола гистидина в промежуточных реакциях катализа и ингибирования ферментов ФОС. Считали, что первоначально образуются N-ацильные, соответственно N-фосфорильные, производные имидазола ⁽⁴⁾, которые либо расщепляются водой (гидролиз эфиров), либо в них происходит миграция фосфорильного остатка и образование O-фосфорилпроизводного серина (ингибирование фермента).

Прямых доказательств (в частности, выделения промежуточных N-ацил- и N-фосфорилпроизводных гистидина) такой схемы до сих пор нет, а имеющиеся косвенные доказательства не вполне убедительны.

Можно допустить, однако, что гидроксильная группа серина в составе фермента под влиянием соседних аминокислот полипептидных цепей всей белковой глобулы может приобрести свойства, отличные от свойств гидроксила свободного серина. В частности, можно допустить возможность увеличения нуклеофильности кислорода OH-группы серина за счет образования водородной связи с какой-либо электроотрицательной группировкой белка (схема 1, А, Б). В этом случае при взаимодействии с эфирами



карбоновых кислот (схема 1, В) и с ФОС (схема 1, Г) облегчается нуклеофильная атака на углерод карбонила или фосфор. В первом случае образуются O-ацильные производные, легко гидролизующиеся водой. Во втором

случае — прочные О-фосфорильные производные, в результате чего гидроксильная группа «запирается».

Если эта точка зрения верна, то можно предположить, что соединения, содержащие алифатическую гидроксильную группу, лабильную водородной связью, будут катализаторами гидролиза эфиров, т. е. будут являться моделями эстераз.

В эту схему укладываются экспериментальные данные Шецле, Роттенбург и Тюркауф⁽⁵⁾, показавших, что N-окись диметиламиноэтанола катализирует гидролиз бензоилхолина.

Можно думать, что образование водородной связи в алифатических оксисоединениях является общим принципом повышения активности гидроксильной группы в реакциях нуклеофильного замещения, лежащих в основе каталитического влияния на гидролиз сложных эфиров.

Для проверки этих предположений нами было исследовано каталитическое действие N-окиси диметиламиноэтанола и этил-β-оксиэтилсульфоксида, а также близких по структуре соединений на гидролиз фенолиндофенилацетата (ФИФА). Применение ФИФА удобно, так как при его гидролизе образуется окрашенный фенолиндофенолят, концентрацию которого легко определить на фотоколориметре.

Экспериментальная часть

Этил-β-оксиэтилсульфоксид. К раствору β-оксидиэтилсульфида (0,055 г-моля; 5,85 г) в 15 мл ацетона, охлажденному до -10° , при энергичном перемешивании добавляли перекись водорода (0,057 г-моля; 6,9 мл 28% раствора) так, чтобы температура не поднималась выше $+5^{\circ}$. После 4-часового размешивания смесь оставляли на 3 дня. При отрицательной реакции на H_2O_2 из смеси отгоняли ацетон в вакууме водоструйного насоса, а оставшееся масло перегоняли под вакуумом. Т. кип. $150-152^{\circ}$ (8 мм), n_D^{18} 1,4945.

Найдено %: S 25,95

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: S 26,24

ФИФА. Синтезирован по методу Креймера⁽⁶⁾.

Каталитическое действие на гидролиз ФИФА. К раствору ФИФА в ацетоне прибавляли равный объем раствора исследуемого вещества в боратном буфере pH 7,0. Конечная концентрация ФИФА и катализатора $1 \cdot 10^{-2}$ М. Реакционную смесь выдерживали при температуре 40° , через определенные промежутки времени отбирали пробы объемом 1 мл, прибавляли 3 мл смеси равных объемов ацетона и боратного буфера pH 7,6, и измеряли оптическую плотность раствора на электрофотоколориметре ФЭКН-54 с фильтром № 7 (максимум пропускания 610 мμ). По полученным значениям оптической плотности вычисляли концентрацию образовавшегося фенолиндофенолята с помощью калибровочной кривой. Параллельно определяли скорость гидролиза ФИФА в отсутствие катализатора. По разности скоростей вычисляли константу скорости катализируемого гидролиза ФИФА. Результаты опытов представлены в табл. 1.

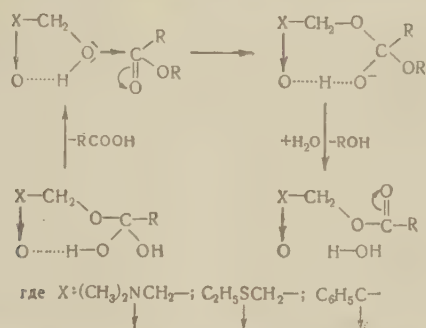
Таблица 1

Мономолекулярная константа скорости катализируемого гидролиза ФИФА

Катализатор	K , мин $^{-1}$	Катализатор	K , мин $^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
\downarrow		\downarrow	
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$	0
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \rightarrow \text{O}$	0	$(\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \text{O}$	0
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$	0

Из этих данных следует, что каталитическим действием на гидролиз ФИФА обладают из исследованных соединений лишь N-окись диметиламиноэтанола и этил-β-оксиэтилсульфоксид. Соединения, содержащие либо только гидроксил, либо только группировки N→O или S→O, каталитической активностью не обладают.

Вероятный механизм каталитического действия оксисоединений с внутримолекулярной водородной связью можно представить в виде схемы II.



В эту схему укладывается каталитическое действие N- и S-оксидов β-оксиэтилпроизводных, а также, возможно, каталитическое действие бензоилкарбинола на гидролиз метилбутирата, установленное Лангенбеком (7).

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Пос упило.
3 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. R. Davies, A. L. Green, *Advances Enzymol.*, **20**, 283 (1958).
- ² T. Spencer, J. M. Sturtevant, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1874 (1959); R. A. Oosterbaan et al., *Rec. trav. chim., Pays-Bas.*, **78**, 876 (1959).
- ³ T. Wagner-Jauregg, B. E. Hackley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2125 (1953).
- ⁴ F. Bergmann, *Advances Catal.*, **10**, 130 (1958).
- ⁵ E. Schätzle et al., *Helv. chim. acta*, **42**, 1708 (1959).
- ⁶ D. N. Kramer et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 1742 (1959).
- ⁷ W. Langenbeck, *Die organische Katalysatoren*, 1935.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. А. ДАНИЛОВА и Е. Н. ДАВЫДОВА

О ДЕЙСТВИИ КОБАЛЬТА НА РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 XII 1960)

В связи с тем, что в настоящее время необходимость кобальта для растений считается недоказанной, нами были проведены вегетационные и полевые опыты, целью которых было выяснить действие этого микроэлемента на урожай растений, а также изучить те основные изменения в обмене веществ, которые происходят под его влиянием.

В 1958 г. вегетационные опыты проводились в песчаных культурах на смеси Кнопа с фасолью сорта Широкостречная-92 и просом Казанское-506. Посев фасоли производился 23 V, проса — 20 VI. Емкость сосудов 6 кг. Фасоль была убрана в фазе бутонизации 3 VII, просо — 10 X во время полной спелости зерна.

В 1959 г. подопытным растением служила горчица, которая выращивалась на смеси Прянишникова в сосудах на 7,5 кг. В опытах испытывались два способа внесения кобальта: в питательную смесь и внекорневым путем. Кобальт применялся в виде $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Горчицу сеяли 16 V, внекорневая подкормка проводилась 20 VII, во время цветения растений. Убрали горчицу 11 VIII, когда растения еще продолжали цвести, но частично уже и плодоносили. Повторность во всех опытах была 6-кратной. В период вегетации влажность песка в сосудах поддерживалась на уровне 60%, от полной влагоемкости песка, а в наиболее жаркое время на уровне 70%.

Нужно отметить, что у фасоли уже через 10 дней после появления всходов стало заметно лучшее развитие опытных растений.

Результаты наблюдений за ростом фасоли приведены в табл. 1, которая

Таблица 1

Вариант	Вес 1 растения		Высота 1 растения в см	Ассим. поверхность в см ²
	в г	в % к контр.		
Контроль	5,22±0,16	100	24,70	115,62
Со 0,001 мг/кг	5,34±0,13	102,30	26,32	150,0
Со 0,005 »	7,56±0,17	159,38	31,65	493,7
Со 0,05 »	10,0 ±0,9	191,5	39,0	354,1

свидетельствует о том, что растения, получившие кобальт, росли значительно лучше: были выше контрольных, развивали большую ассимиляционную поверхность, раньше сформировали бутоны и имели большое количество цветков. Интересно отметить, что даже такая низкая доза кобальта, как 0,001 мг/кг, оказывала, правда, очень небольшое, но все же положительное действие на рост растений.

Для изучения влияния кобальта на физиологические процессы в растениях нами были проведены некоторые анализы, результаты которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вариант	Содерж. воды в листьях в %	Интенсивн. транс- пирации		Интенсивн. фото- синтеза		Содерж. хлорофилла в листьях	
		в г/дм ² . час	в % к контр.	в мг С на 1 дм ² по- верхн. листа	в % к контр.	в мг на 100 г сыр. веса	в % к контр.
Контроль	85,52	0,260	100	5,76	100	118,0	100
Со 0,001 мг/кг	87,78	0,312	120	6,71	116,5	138,7	117,5
Со 0,005 »	89,10	0,751	288	9,10	137,5	175,5	148,7
Со 0,05 »	85,80	0,470	180	7,65	132,8	157,0	133,0

Положительное действие кобальта проявилось и в том, что он способствовал значительному увеличению восстановительной активности тканей. Так, у растений, получивших кобальт в дозе 0,005 и 0,05 мг/кг, восстановительная способность тканей увеличилась более чем в 2 раза.

Изучение азотного обмена показало, что содержание азота под влиянием кобальта в листьях растений снижалось.

Если в листьях фасоли контрольного варианта содержалось 1,28% общего азота на сухое вещество, то у растений, получивших кобальт в дозе 0,005 и 0,05 мг/кг, содержание общего азота, соответственно, было равным 0,8 и 1,02%.

Аналогичное действие кобальта на рост и физиолого-биохимические процессы в растениях наблюдалось и в опыте с горчицей. В листьях горчицы под действием кобальта, поступившего в растения через корни и через листья, так же как и у фасоли, наблюдалась повышенная оводненность и редуцирующая активность тканей, более высокая интенсивность дыхания, повышение содержания хлорофилла (+56%) и углеводов. При этом все изменения, вызываемые кобальтом, были выражены более четко при его поступлении через листья.

Наиболее значительное положительное влияние кобальта оказал на формирование семян. Несмотря на то, что растения были сняты в то время, когда они еще не полностью плодоносили, а частично продолжали цвести, все же количество сформировавшихся семян у опытных растений было выше, чем на контроле. При дозе кобальта 0,005 мг/кг превышение составило 34,8%, а при дозе 0,05 мг/кг 75,7%. Доза же 0,5 мг/кг в условиях песчаных культур оказалась токсичной: рост растений в этом варианте опыта был заметно угнетен.

В опыте с просом положительное действие кобальта проявилось прежде всего на урожае зерна при дозе Со 0,5 и 0,1 мг на 1 кг: урожай зерна увеличился почти вдвое.

Наряду с опытами, проведенными в условиях песчаных культур, был поставлен опыт с сахарной свеклой на черноземной почве. В этом опыте испытывались два способа внесения кобальта: в почву и внекорневая подкормка. Опыт проводился в сосудах Митчерлиха, вмещающих 15 кг почвы.

В почву кобальт вносился во время набивки сосудов в дозе 2 мг/кг, а внекорневая подкормка была проведена в середине июля 0,05% раствором кобальта. Опрыскивание производилось в вечерние часы.

Результаты этого опыта приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что кобальт оказал положительное действие на урожай корней и содержание в них сахара.

Работа по изучению действия кобальта на сахарную свеклу велась и в полевых условиях (в Тамбовской обл.). Почва — мощный тучный среднесыщелоченный чернозем, обладающий хорошей структурой. Содержание кобальта на абсолютно сухую почву $2 \cdot 10^{-3}\%$; рН солевой вытяжки 6,2. Здесь испытывались следующие приемы применения кобальта: внесение

Таблица 3

Вариант	Вес в г		Сахаристость корней в %	Содерж. сахара в корне в г	Прибавка в г %		Бес. от-иш. ботвы к корню
	корня	ботвы			урожая корней	содерж. сахара	
Контроль	250	355	18,10	42,25	—	—	1,42
Внесение Со в почву	300	268	19,07	57,21	20,0	12,6	0,89
Внекорневая подкормка	296	284	18,82	53,81	11,8	11,9	0,95

з почву во время предпосевной культивации, внекорневая подкормка и предпосевная обработка семян. Учетная площадь делянок в опыте с внесением кобальта в почву была 200 м², повторность 3-кратная; в опыте с предпосевной обработкой семян 100 м² при 4-кратной повторности, с внекорневой подкормкой 50 м² при 3-кратной повторности.

В почву кобальт вносился в дозе 2 кг/га. Предпосевная обработка семян заключалась в их намачивании в течение суток в 0,05% растворах кобальта. Затем семена просушивались и высевались. Внекорневая подкормка всегда проводилась в середине июля, во время максимального развития ботвы. Растения опрыскивались 0,05% раствором кобальта из распылителя типа «Дезинфаль».

Результаты полевых опытов с различными приемами внесения кобальта под сахарную свеклу приведены в табл. 4.

Таблица 4

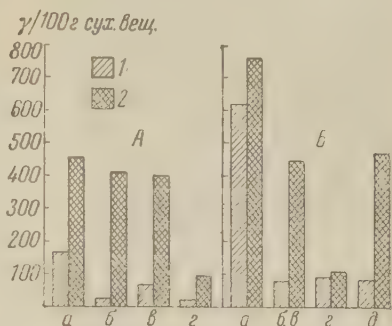
Вариант	Урожай корней в ц/га	Сахарис- тость в %	Сбор са- хара в ц/га	Прибавка в ц/га	
				урожая корней	сбора сахара
1957 г.					
Контроль	228,9	19,05	43,60	—	—
Внекорневая подкормка Со в дозе 0,01%	264,7	20,41	54,02	35,8	10,42
То же в дозе 0,03%	263,1	19,62	51,42	34,2	7,82
1958 г.					
Контроль	306,6	16,92	51,87	—	—
Внекорневая подкормка Со в дозе 0,05%	366,8	15,82	58,02	60,2	6,15
То же в дозе 0,005%	341,6	16,36	55,89	35,0	4,02
Внесение 2 кг/га Со в почву	316,4	17,71	56,03	9,8	4,16
Предпосевная обработка семян Со 0,05%	326,6	15,95	52,09	20,0	0,22
1959 г.					
Контроль	292,5	18,4	53,82	—	—
Внекорневая подкормка 0,05% Со	284,4	19,0	54,04	—	0,22

Из табл. 4 следует, что кобальт в течение 1957 и 1958 гг. способствовал увеличению урожая корней и сбора сахара с гектара. Отсутствие положительного действия кобальта в 1959 г., по-видимому, можно объяснить тем, что в июле и августе совершенно не было дождей, свекла росла медленно и, что возможно, в таких условиях действие кобальта не смогло проявиться.

Представляло интерес выяснить и распределение кобальта внутри растений при различных способах его внесения. Определение кобальта в растениях производилось с нитрозо-R-солью на фотоэлектроколориметре. Полученные данные о распределении Со в горчице приведены на рис. 1,

из которого видно, что у горчицы во время цветения кобальт концентрировался, главным образом, в цветках, а меньше всего его было обнаружено в корнях. У проса — как у контрольных растений, так и у растений, получивших кобальт, — наибольшее его количество было обнаружено в стеблях, в других же органах растений кобальт распределялся более менее

Рис. 1. Распределение Со в растениях горчицы. А — питание Со через корни, Б — внекорневое питание Со; а — цветы, б — листья, в — стебли, г — корни, д — семена; 1 — контроль, 2 — опыт



равномерно. У сахарной свеклы наибольшее количество кобальта было обнаружено в мелких корнях.

Способ же внесения кобальта ни у сахарной свеклы, ни у горчицы не оказал влияния на его распределение внутри растений.

Характер распределения кобальта в изучаемых нами растениях, по-видимому, прежде всего объясняется их видовыми особенностями. Кроме того, возможно, что здесь играет роль и фаза развития растений.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
удобрений и агропочвоведения

Поступило
25 VIII 1960

Ю. В. НАТОЧИН, В. В. ХЛЕБОВИЧ и Т. В. КРЕСТИНСКАЯ

СУКЦИНДЕГИДРАЗА В ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ НАТРИЙ ОРГАНАХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 XI 1960)

Относительное постоянство осмотического давления внутренней среды пресноводных и наземных беспозвоночных обеспечивается деятельностью разнообразных осморегуляторных органов. Органы эти (метанефридий дождевого червя, анальные жаберные лепестки личинки комара и др.) изучены достаточно подробно. Однако совсем не ясен вопрос об интимном энзиматическом механизме транспорта основного объекта их деятельности — натрия, сохранение и накопление которого в организме обеспечивает соответствующий уровень осмотического давления во внеклеточных жидкостях.

Результаты предшествующих исследований привели нас к представлению об обязательном участии в процессе реабсорбции натрия в нефроне позвоночных дегидразы янтарной кислоты. Предметом настоящего исследования было выяснение участия сукциндегидразы в деятельности осморегуляторных органов различных беспозвоночных животных.

Сукциндегидраза определялась гистохимически в тканевых срезах или тотальных препаратах с помощью 0,1% раствора неотетразолия по методу Шелтона и Шнейдера ⁽¹⁾. Сущность реакции состоит в том, что бесцветная водорастворимая соль неотетразолия после восстановления за счет водородов, отщепляемых от янтарной кислоты, переходит в водонерастворимый, окрашенный в красно-фиолетовый цвет формазан. Продолжительность инкубации 60—90 мин. при температуре 37°.

Активность дегидразы янтарной кислоты изучалась главным образом в осморегуляторных органах тех беспозвоночных, которые уже являлись объектами неоднократных физиологических исследований. Такой выбор экспериментальных животных объяснялся желанием сопоставить особенности распределения этого энзима в органах с известной функцией.

Осморегуляторная функция метанефридиев наиболее тщательно исследована у дождевого червя (*Lumbricus terrestris* L.). Экскретируя гипотоническую мочу, нефридий, тем самым, обеспечивает поддержание постоянства осмотического давления во внутренней среде ⁽²⁾.

Проведенное нами исследование показало, что фермент полностью отсутствует в начальном, тонком отделе и обнаруживается впервые в конечных отделах среднего канальца. Весьма значительная активность дегидразы янтарной кислоты выявляется в широком канальце (рис. 1), в то время как в эпителии мочевого пузыря она снова не обнаруживается. Как установил в опытах с микропункцией нефридия Рамсей, реабсорбция солей против осмотического градиента начинает осуществляться с конца среднего сегмента и главным образом в широком колене нефридиальной трубки ⁽³⁾. Таким образом, распределение сукциндегидразы в отделах метанефридия точно совпадает с местами активного транспорта натриевого иона.

Такое же распределение сукциндегидразы обнаружено в метанефридии медицинской пиявки (*Hirudo medicinalis* L.) и у олигохеты *Chaetogaster*



Рис. 1. Метанефридий дождевого червя (I — средний отдел; II — место появления сукциндегидразы в среднем отделе; III — широкий отдел, IV — мочево́й пу́зырь). Обработка на сукциндегидразу по методу Шелтона и Шнейдера. Ок. 7, об. 3,5 X

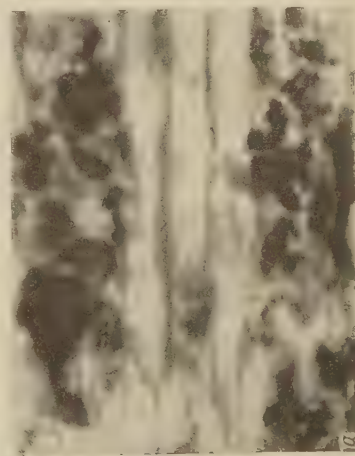


Рис. 2. Жабры пресноводного моллюска *Unio crassus* (а), морского моллюска *Pecten yessoensis* (б) и черноморского краба *Egiphia spinifrons* (в). Обработка та же, что на рис. 1. Ок. 7, об. 40 X

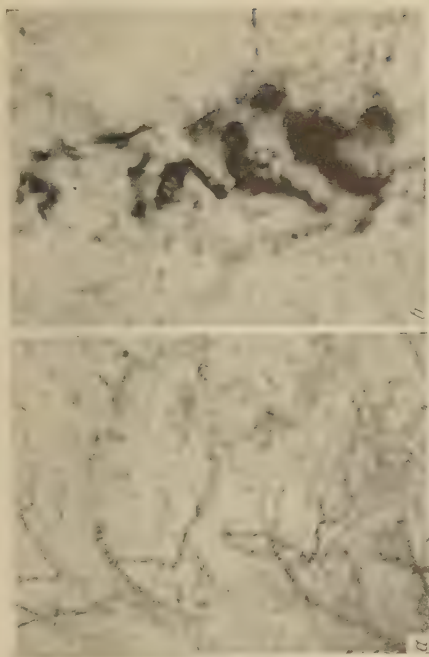
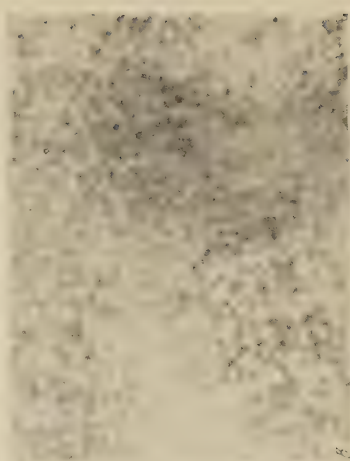


Рис. 3. Реакция на сукциндегидразу в жабрах *Argemina salina* из дистиллированной воды (а) и после выдержки в 10% растворе NaCl (б). Обработка та же, что на рис. 1. Ок. 12,5, об. 3,5 X



[illegible]

limnaei Вагг. Небольшой размер олигохеты позволил провести реакцию на целом, неповрежденном животном. При этом единственным органом, обнаружившим большую активность фермента, оказался нефридий.

В нефридии же морских олигохет *Clitellio arenarius* (Müller) и *Pelosciolex benedeni* (Udekem), изоосмотичных внешней среде и не осуществляющих транспорта натрия, сукциндегидразная активность не выявляется.

Адаптация к гипотонической среде у ракообразных состоит в экскреции антеннальной или максиллярной железой поступающей в тело по осмотическому градиенту воды. Эпителий железы при этом реабсорбирует из ультрафильтрата натрий. Сукциндегидраза была обнаружена в антеннальной железе *Astacus astacus* (L.) и максиллярной железе *Artemia salina* (L.). Специальное изучение дегидразы янтарной кислоты в антеннальной железе речных раков показало, что фермент отсутствует в целомическом мешочке, но имеется в лабиринте и особенно в нефридиальном канале. Напротив, у морских ракообразных (*Pandalus latirostris* Rathbun) энзиматическая активность в антеннальных железах низка.

Значительную активность сукциндегидразы мы обнаружили и в мальпигиевых сосудах насекомых (*Musca domestica* L. и *Chironomus salinarius* Kieff. f. 1.). Выделительные органы этого типа работают не по фильтрационно-реабсорбционному принципу, как нефридии червей и моллюсков, а за счет секреторной деятельности образующих их клеток. Весьма вероятно, что выявляемая дегидраза янтарной кислоты участвует в транспорте натрия против градиента концентрации, который обнаружил в мальпигиевых сосудах Рамсей (^{4,5}).

Хорошо известно, что жабры являются одним из экстраренальных осморегуляторных органов как у беспозвоночных, так и позвоночных животных. У пресноводных форм имеются обычно специальные клетки, приспособленные для всасывания натрия из среды с очень низким его содержанием. У большинства пресноводных животных сорбция натрия является основным источником пополнения запаса этого иона в организме (⁶). Морские моллюски обладают физиологическим механизмом только ионной регуляции, но, будучи изоосмотичными среде, они не осуществляют транспорта ионов против диффузионного градиента.

При изучении пресноводного пластинчатожаберного моллюска *Unio crassus* Retzius была обнаружена высокая активность сукциндегидразы в митохондриях крупных жаберных клеток (рис. 2а). Остальная ткань жаберного лепестка фермента не содержит. Исследование жаберных пластинок черноморской и беломорской мидии (*Mytilus galloprovincialis* Lam. и *M. edulis* L.), гребешка *Pecten jessoensis* Jay, головоногого моллюска кальмара *Ommatostrephes sloanei-pacificus* (Steenstrup) показало полное отсутствие в них клеток, содержащих сукциндегидразу (рис. 2б).

Из исследованных нами морских беспозвоночных дегидраза янтарной кислоты была обнаружена только у черноморских крабов *Egiphia spinifrons* (Herbst) и *Carcinus maenas* L. (рис. 2в). Известно вместе с тем, что крабы способны к активной осморегуляции за счет сорбции или экскреции натрия жаберными клетками (^{7,8}).

У дальневосточных крабов *Dorippe* spp. и креветки *Pandalus latirostris* Rathbun фермент в жаберном эпителии выявить не удалось. Это может быть сопоставлено с указанием Крога, что не все Crustacea обладают способностью к активной осморегуляции. Весьма вероятно, что упомянутые ракообразные относятся именно к этой группе.

У личинок комаров, газообмен которых осуществляется через систему трахей, имеются так называемые анальные жабры, не принимающие никакого или почти никакого участия в процессе дыхания (⁹). Функция их была выяснена исследователями, обнаружившими способность этих образований к активной сорбции хлоридов и натрия из окружающей среды (¹⁰⁻¹³).

Изучение дегидразы янтарной кислоты было выполнено на целых личинках *Aedes aegypti* L. и *Aedes jessoensis* Yam., помещенных в инкубационную

среду. Полученные результаты были очень демонстративны: на фоне светлого тела личинки ярко выявлялось 4 розово-фиолетовых жаберных лепестка. В каждом из них локализована сукциндегидраза.

Важно подчеркнуть, что поверхность тела личинки не принимает участия в транспорте ионов Na^+ и Cl^- . Поэтому определение дегидразы янтарной кислоты позволяло и в этом случае локализовать место транспорта натрия и свидетельствовало об участии этого энзима в процессе активного всасывания иона.

Зависимость выявляемой гистохимически интенсивности дегидрирования янтарной кислоты от степени функциональной нагрузки органа была показана нами при изучении сукциндегидразы в жабрах рыб при их перенесении в гипертоническую среду. Аналогичные отношения были найдены и в жабрах беспозвоночных животных. Отличительной особенностью *Artemia salina* (L.) является ее способность жить в средах самой различной солености — от разведенной в 10 раз морской воды до растворов, насыщенных солью (¹⁴). Эти животные поддерживают постоянство внутренней среды в гипертонических растворах с помощью тех же физиологических механизмов, что и морские костистые рыбы (^{15, 16}). Они пьют морскую воду, всасывают хлорид натрия в кишечнике, а затем экскретируют его жабрами, опресняя внутреннюю среду. В наших экспериментах, когда *Artemia salina* (L.) находились в 10% растворе NaCl, высокая активность сукциндегидразы была обнаружена в жаберных лепестках и в кишечнике (рис. 3б). Если же этих животных перенести на 8—18 час. в дистиллированную воду, то фермент в жабрах гистохимически не выявляется (рис. 3а).

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что сукциндегидраза имеется в значительной концентрации в органах, осуществляющих активный транспорт натрия у представителей самых различных систематических групп беспозвоночных животных. В органах гомологичных, но лишенных осморегуляторной функции, фермент не выявляется. Это позволяет прийти к заключению, что наличие дегидразы янтарной кислоты является обязательным условием осуществления активного транспорта натрия. Гистохимический анализ сукциндегидразы в осморегуляторных органах позволяет поэтому в демонстративной форме выявить те структуры, которые связаны с активным транспортом натрия.

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова Академии наук СССР.

Поступило
22 XI 1960³

Зоологический институт Академии наук СССР.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Пирс, Гистохимия теоретическая и прикладная, М., 1956. ² J. A. Ramsay, J. Exp. Biol., 26, № 1, 46 (1949). ³ J. A. Ramsay, J. Exp. Biol., 26, № 1, 65 (1949). ⁴ J. A. Ramsay, J. Exp. Biol., 28, № 1, 62 (1951). ⁵ J. A. Ramsay, J. Exp. Biol., 29, № 1, 110 (1952). ⁶ B. Wikgren, Acta zool. fennica, 71, 1 (1953). ⁷ A. Krogh, Osmotic Regulation in Aquatic Animals, Cambridge, 1939. ⁸ J. D. Robertson, The Physiology of Crustacea, N. Y.—London, 1960, p. 317. ⁹ W. H. Thorpe, Nature, 131, 549 (1933). ¹⁰ А. С. Мончадский, Паразитол. сборн. Зоологич. инст. АН СССР, 4, 67 (1934). ¹¹ H. J. Koch, J. Exp. Biol., 15, № 1, 152 (1938). ¹² V. B. Wigglesworth, J. Exp. Biol., 15, № 2, 235 (1938). ¹³ J. E. Treherne, J. Exp. Biol., 31, № 3, 386 (1954). ¹⁴ P. C. Croghan, J. Exp. Biol., 35, № 1, 213 (1958). ¹⁵ P. C. Croghan, J. Exp. Biol., 35, № 1, 234 (1958). ¹⁶ P. C. Croghan, J. Exp. Biol., 35, № 1, 243 (1958).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. С. ДАРЕВСКИЙ

ОБ ЭВОЛЮЦИИ СРАСТАНИЯ ВЕК У ЯЩЕРИЦ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 25 XI 1960)

Существующая у представителей ряда семейств современных ящериц неподвижная прозрачная оболочка, покрывающая поверхность глаз, образовалась в филогенезе путем постепенного срастания отдельных подвижных век (¹⁻⁵). На примере отдельных видов ящериц можно проследить все последовательные стадии на пути к образованию такой оболочки. В наиболее простом случае, например у некоторых ящурок (*Eremias*, *Lacertidae*), покрывающие подвижное нижнее веко мягкие чешуйки в той или иной степени редуцируются и на их месте образуется полупрозрачное овальное окошко, разделенное одной или несколькими перегородками. У сцинковых ящериц (*Mabuja*, *Leiolepis* и др.) это окошко увеличивается в размерах, становится совершенно прозрачным и уже не препятствует зрению при сомкнутых веках. В дальнейшем происходит постепенное срастание снабженного окошком нижнего века с неподвижным верхним. У представителей рода *Cabrita* (*Lacertidae*) между веками сохраняется еще промежуток, полностью исчезающий у змееголовок (*Ophisops*), гологлазов (*Ablepharus*), большинства гекконов и у представителей некоторых других групп.

В общих чертах описанный процесс был рассмотрен М. Смитом (^{2,3}), который пришел к заключению, что неподвижная оболочка на глазах ящериц всегда возникает как очередной этап после окончательного срастания утративших свою подвижность век. Произведенное нами изучение глазничной области у некоторых ящериц из рассмотренного Смитом ряда показывает, однако, что формирование прозрачной глазной оболочки могло протекать и принципиально иным путем, при котором окончательное срастание обоих век сочетается с полным сохранением их подвижности. Возможность подобного эволюционного пути подтверждается на примере современных змееголовок (*Ophisops*, *Lacertidae*). У ящериц этого рода почти все нижнее веко занято большим прозрачным окошком и полностью сращено с верхним (рис. 1). Замечательно, однако, что сросшиеся веки не утрачивают, как можно было ожидать, своей подвижности, а способны свободно передвигаться по поверхности глазного яблока (^{1,6}).

Выяснилось, что нижнее веко змееголовок вместе с прозрачным окошком способно погружаться под глаз, задерживающийся при этом опускающимся

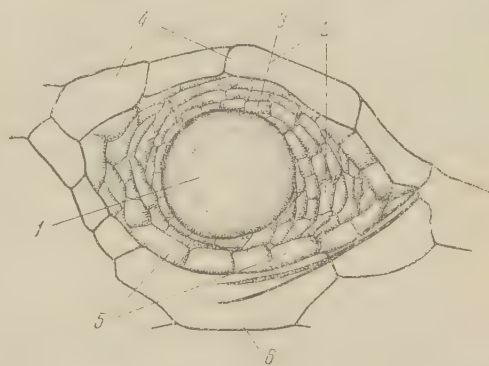


Рис. 1. *Ophisops elegans*. Наружное устройство орбиты правого глаза. 1 — прозрачная оболочка, 2 — собранная в складки кожная часть нижнего века, 3 — наружный край верхнего века, 4 — верхнересничные щитки, 5 — нижнересничные щитки, 6 — подглазничный щиток

верхним веком. Механизм этого своеобразного явления до настоящего времени оставался недостаточно выясненным и заслуживает более подробного описания. Как видно на поперечном срезе (рис. 2), движение глазной оболочки, равно как и обоих сросшихся век, происходит под действием *m. depressor palpebrae inferioris*, выполняющего в данном случае ту же функцию, что и при опускании одного нижнего века. При сокращении этого мускула нижнее веко вместе с прозрачной оболочкой опускается в специальную подглазничную полость, тогда как сращенное с ним кожное верхнее веко, собранное до этого в мелкие складки, полностью расправляется и достигает

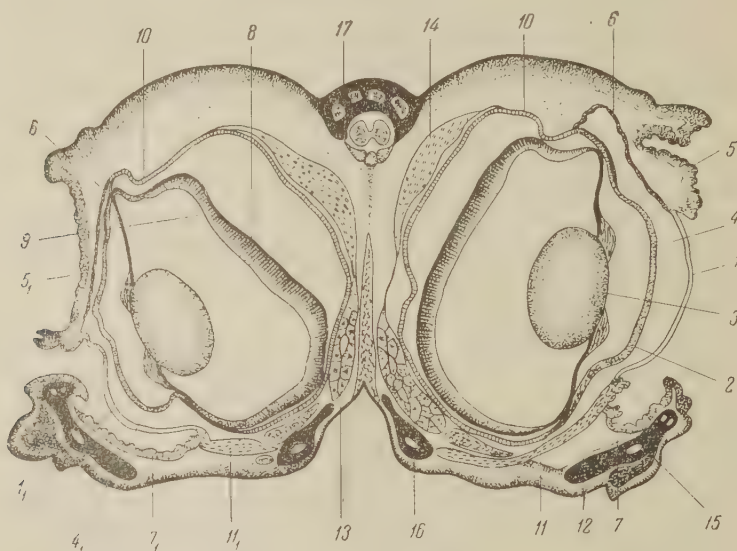


Рис. 2. *Ophisops elegans*. Поперечный срез головы на уровне задней трети глаз. Веки и прозрачная оболочка левого глаза частично опущены. 1, 1₁ — прозрачная оболочка, 2 — роговица, 3 — хрусталик, 4—4₁ — субриллиарное пространство, 5, 5₁ — верхнее веко, 6, 6₁ — внутренняя перепонка верхнего века, 7, 7₁ — нижнее веко, 8 — сосудистая оболочка, 9 — ретина, 10 — склера, 11, 11₁ — *m. depressor palpebrae inferioris*, 12 — подглазничная полость, 13 — гардерова железа, 14 — *m. obliquus superior*, 15 — *jugale*, 16 — *pterygoideum*, 17 — *frontale*

нижнего края глаза, целиком его накрывая (рис. 2). Шварц-Карстеном⁽¹⁾ было высказано предположение, что описанное движение каким-то образом связано с подвижностью самого глаза, о чем можно судить по опусканию зрачка, заметному в тот момент, когда верхнее веко начинает двигаться вниз. Произведенные нами исследования на живых ящерицах (*Ophisops elegans* Menetr.), равно как и изучение соответствующих срезов, показали, что опускание глазной оболочки действительно сопровождается поворотом глазного яблока вниз, причем это движение играет важную роль в механизме последующего возвращения сросшихся век в свое исходное положение. Как видно на срезе, нижний край верхнего века змееголовки, загибаясь кверху, продолжается в свободную соединительнотканную перепонку, приращенную внутренним краем к верхней поверхности склеры (рис. 2). С началом опускания верхнего века эта перепонка быстро натягивается, и дальнейшее движение опускающейся глазной оболочки становится возможным лишь при некотором одновременном повороте глазного яблока наружу и вниз. Последнее достигается, видимо, расслаблением соответствующих глазных мышц. В результате при полном опускании оболочки глаз оказывается несколько повернутым книзу, что видно на рис. 2. Обратное движение, при котором глазное яблоко и сросшиеся веки возвращаются в исходное положение, происходит при сокращении вращающихся глаз *m. rectus*

internus и m. obliquus superior, выступающих в данном случае как антагонисты m. depressor palpebrae. Таким образом, мы наблюдаем у змееголовок своеобразный и редкий случай взаимодействия функций нескольких совершенно различных по назначению и не связанных филогенетически мышц. Описанный механизм действует наподобие пружины и постоянно удерживает сросшиеся веки в верхнем положении. В связи с этим нужно отметить, что ящерица в состоянии совершать только быстрые мигательные движения и не может держать глаз долгое время закрытым. Интересно также, что у свежеубитых змееголовок искусственно опускаемая иглой глазная оболочка сейчас же возвращается в исходное положение. На примере змееголовок можно видеть, что процесс образования в нижнем веке прозрачного окошка неизбежно должен был сопровождаться развитием специальной подглазничной полости, в которую оно могло бы помещаться при своем опускании. Необходимость развития такой полости заложена уже в самом анатомическом строении век. Дело в том, что у многих современных ящериц подвижное нижнее веко снабжено плотным соединительнотканным основанием (tarsus), к которому прикрепляется латеральный край опускающего века мускула. При сокращении последнего tarsus не собирается в складки, как мягкая наружная стенка века, а опускается в особую, предназначенную для него полость. Уже у ящериц рода *Mabuja* эта полость значительно увеличивается в связи с образованием на месте tarsus большого прозрачного окошка. Дальнейшая же судьба ее будет зависеть, очевидно, от подвижности или статичности этой прозрачной оболочки. У гологлазов (*Ablepharus*, *Scincidae*), веки которых, как у змей, сращены в действительно неподвижную оболочку, подглазничная полость, видимо вторично, полностью отсутствует. У змееголовок же, в связи с подвижностью обоих сросшихся век, она достигает максимума своих размеров и продолжается далеко под глазом, являясь естественным продолжением так называемого суббриллиарного пространства, в которое открываются протоки гардеровой железы (рис. 2).

Несомненно, что наблюдающееся у некоторых ящериц исчезновение подглазничной полости, равно как и мускулатуры, приводящей в движение веки, не могло произойти одновременно с началом срастания последних. Процесс постепенного соединения обоих век неизбежно должен был протекать на фоне достаточного сохранения нижним веком его способности к опусканию. Если на первом этапе эволюция образования глазной оболочки у разных ящериц протекала в общих чертах сходно, то в дальнейшем она могла продолжаться уже двумя принципиально различными путями. При первом из них начавшееся срастание век сопровождалось постепенным приобретением верхним веком способности к опусканию, которая в полной мере выражена у змееголовок. Параллельное протекание этих процессов подтверждается на примере ящериц из близкого к змееголовкам индийского рода *Caligita*, у представителей которого снабженное окошком нижнее веко еще не полностью сращено с верхним, обнаруживающим, тем не менее, уже известную способность к опусканию.

В другом случае, получившем широкое распространение, в частности в семействе сцинковых, начавшееся от наружных краев глаз постепенное срастание век привело, в конечном счете, к окончательной утрате подвижности нижнего века и атрофии соответствующей мускулатуры. При этом образовалась неподвижная глазная оболочка змеиного типа, имеющаяся, например, у гологлазов. Можно отметить, что, по нашим данным, у этих ящериц на месте m. depressor palpebrae имеется соединительнотканый тяж, образовавшийся, видимо, вторично, после утраты мускулом его функции.

Наблюдающуюся у ящериц замену отдельных век цельной прозрачной оболочкой необходимо рассматривать в связи с биологическим значением этого преобразования. Данный вопрос тем более интересен, что подобная оболочка или тенденция к ее образованию наблюдаются у представителей самых разных семейств современных ящериц. Следует согласиться с Уолсом

(7), что твердая прозрачная оболочка полезна прежде всего тем, что представляет собой удобную защиту от возможного повреждения и засорения глаз *.

Не случайно поэтому она особенно часто образуется у форм, ведущих роющий образ жизни или же обитающих на пыльном сыпучем грунте и в густых колючих зарослях (*Ablepharus*, *Ophiomagus*, *Chalcides* и др.). Образование такой оболочки у большинства gekkonov связано, как можно думать, с сильным увеличением глаз этих ящериц в связи с их ночным образом жизни.

Необходимо тем не менее отметить, что при всей ее несомненной выгоде, покрывающая глаза прозрачная оболочка не может все же заменять подвижные веки во всех отношениях. Это следует из того, что защитная функция последних заключается не только в механической защите глазного яблока от повреждений, но и в периодической очистке его поверхности посредством частых мигательных движений. Поскольку глазная оболочка подвержена засорению так же, как и поверхность самого глаза, у разных ящериц вырабатываются дополнительные приспособления для ее очистки. Известно, например, что gekkonov могут очищать свою оболочку, периодически облизывая ее языком (9). У гологлазов, как, вероятно, и у других мелких сцинковых, поверхность глаза механически очищается при соприкосновении ее с травянистыми стеблями растений, раздвигаемых головой при движении. В свете сказанного особое значение приобретает и описанная выше подвижность сросшихся век у *Ophisops*. Опускаясь периодически в подглазничную полость, глазная оболочка этих ящериц всякий раз протирается нижним краем глазницы и освобождается от загрязняющих ее инородных частиц. Таким образом, сохранившаяся у змееголовок в процессе срастания век подвижность глазной оболочки оказалась выгодной биологически и подверглась закрепляющему действию отбора.

Зоологический институт
Академии наук АрмССР

Поступило
23 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Schwarz-Karsten, *Morph. Jahrb.*, 72, 499 (1933). ² M. A. Smith, *The Fauna of British India*, 11, Sauria, London, 1935. ³ M. A. Smith, *Proc. Linn. Soc. London*, 151-st session, part 3, 190 (1939). ⁴ A. d'A. Bellairs, J. D. Boyd, *Proc. Zool. Soc., London*, 117, 81 (1947). ⁵ A. d'A. Bellairs, *Proc. Zool. Soc., London*, 118, 420 (1948). ⁶ И. С. Даревский, *Природа*, № 7, 71 (1947). ⁷ G. L. Walls, *The Vertebrate Eye and its Adaptive Radiation*, Grandbrook Institute of Science, Bull., № 19 (1942). ⁸ E. E. Williams, M. K. Hecht, *Science*, 122, № 3172, 691 (1955). ⁹ H. M. Smith, *Herpetologica*, 8, № 3, 95 (1952).

* В последнее время Вильямсом и Хектом (8) было высказано предположение, что имеющееся у некоторых ящериц рода *Anolis* (Iguanidae) полупрозрачное окошко в нижнем веке играет роль «солнечных очков».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Ю. А. ФЕДОРОВ

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРНО-КАЛЬЦИЕВЫХ И ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КАРИЕС ЗУБОВ У БЕЛЫХ КРЫС

(Представлено академиком Н. Н. Анциковым 2 XII 1960)

При изучении вопроса о развитии и предупреждении кариеса зубов важное место занимает получение экспериментального кариеса у животных. Исследователи, работавшие в данном направлении, пытались вызвать кариес зубов у белых крыс путем применения различных диет, причем не всегда успешно. Ряд авторов, получивших экспериментальный кариес зубов у белых крыс, исследовали влияние на его развитие различных компонентов диеты (^{2, 6, 11, 13, 17}), причем большинство (^{2, 6, 13, 15, 17}) указывают на диету, богатую углеводами, как на наиболее в этом смысле эффективную; другие изучали роль сialoadenэктомии (^{12, 15}), фторирования (¹⁵), витаминов (⁷), антибиотиков (¹⁴) и т. д. Вопросы влияния органических фосфорно-кальциевых соединений на развитие кариеса и резистентность к нему освещены недостаточно (^{3-5, 18}).

Целью настоящего исследования было изучение противокариозного эффекта органических фосфорно-кальциевых препаратов при экспериментальном воспроизведении кариеса зубов у белых крыс.

Беременные самки крыс за 2—3 дня до родов отсаживались в отдельную клетку, и им назначалась соответствующая диета. Вначале мы пользовались одним из вариантов кариесогенной диеты, предложенной С. А. Никитиным и М. Г. Бугаевой и состоявшей на 54% из сахара, а также белков, жиров, солей и витаминов (²). Взрослая крыса получала 25 г приготовленной смеси один раз в сутки. Самки находились на такой диете вместе с крысятами 5 недель, затем крысята переводились на самостоятельное питание.

В I серии опытов (45 крысят), проведенных по вышеописанной методике, было 4 группы крысят: группа А₁ получала диету и глицерофосфат кальция с пищей из расчета 0,025 г на крысенка в сутки; группа Б₁ получала диету и фтористый натрий в питьевой воде из расчета 1 мг/л. Фторирование воды было избрано нами как уже известный противокариозный метод для сравнения с противокариозным эффектом фосфорно-кальциевых соединений; группа В₁ получала чистую диету; контрольная группа находилась на общем рационе вивария.

Опыты продолжались 125—130 дней над каждой группой, после чего крысята убивались декапитацией. Одновременно бралась кровь для исследования содержания фосфора и кальция в сыворотке крови. За два дня до окончания опыта крысятам вводили по 100 μ Си радиоактивного фосфора (P^{32}) подкожно, в виде водного раствора двузамещенной натриевой соли Na_2HPO_4 с удельной активностью 2,6 м Си на 1 мг фосфора. Челюсти крысят препарировались, очищались от мягких тканей, промывались водой и фиксировались в 10% растворе формалина, после чего производилось изучение включения P^{32} в твердые ткани зубов на установке типа Б. Затем зубы исследовались под бинокулярной лупой, отмечалось количество и качество поражения зубов кариесом. Параллельно с этим изготавливались гистологические срезы и шлифы, которые после окраски гематоксилином и эозином изучались под микроскопом.

При вскрытии подопытных крысят I серии заметных патологических изменений со стороны внутренних органов не было обнаружено (рис. 1). В группе В_I (кариесогенная диета без противокариозных средств) были поражены кариесом 47,2% всех моляров. В группе Б_I (фтористый натрий в питьевой воде) количество пораженных зубов было ниже примерно в 1,5 раза и составляло 28,7%. В группе А_I (глицерофосфат кальция) количество кариозных зубов упало до 16,6%, т. е. было почти в 3 раза ниже, чем в группе В_I, где не применялись противокариозные средства.

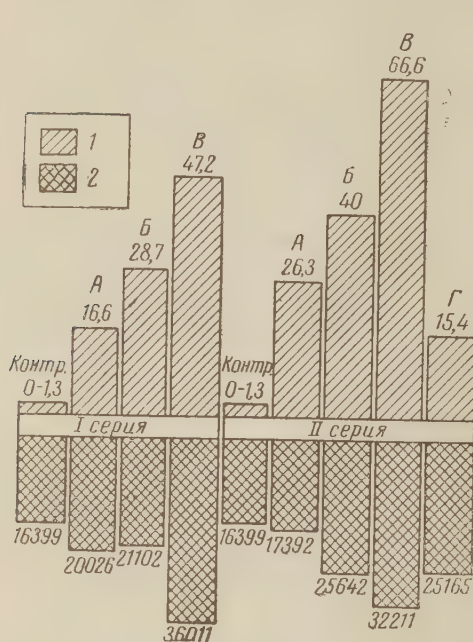


Рис. 1. Развитие кариеса (I — в процентах) и включения Р³² в твердые ткани зубов (2 — в импульсах в минуту) у крысят различных экспериментальных групп

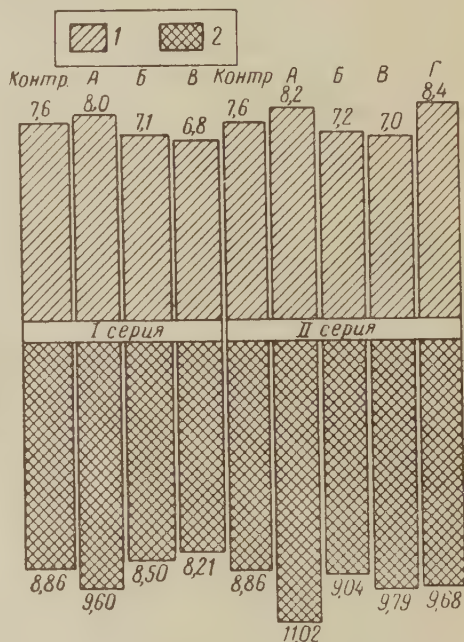


Рис. 2. Содержание неорганического фосфора (I) и кальция (2) в сыворотке крови крысят различных экспериментальных групп (в миллиграмм-процентах)

В большинстве случаев кариеса это были поверхностные поражения. Наиболее часто были поражены зубы нижней челюсти (примерно в 2 раза чаще). Зубы правой и левой стороны поражались кариесом в одинаковой степени.

Максимальное включение радиоактивного фосфора было отмечено для моляров нижней челюсти во всех группах I серии, т. е. для тканей зубов, которые более всего, по нашим данным, были поражены кариесом (см. рис. 1). По группам наибольшее включение радиоактивного фосфора было обнаружено в группе В, т. е. там, где был наибольший процент кариозности.

Содержание неорганического фосфора и кальция в сыворотке крови представлено на рис. 2. (Кальций определялся по методу Де-Ваарда, фосфор — по методу Фiske—Суббароу.) Как видно из рис. 2, нормальное содержание этих веществ у подопытных животных мы наблюдали в группе А, а минимальное — в группе В, что еще раз подчеркивает фосфорно-кальциевую недостаточность в организме этих животных.

Во II серии опытов (43 крысенка) для более эффективного вмешательства в обменные процессы в организме мы усилили приток углеводов в организм и начали уже с 7-дневного возраста — сначала пипеткой, а затем и просто в чашечке — ежедневно давать всем крысятам 25% раствор сахарозы. В результате во всех трех группах мы получили увеличение кариозности примерно в 1,5 раза. В группе В_{II} (кариозная диета и сахароза) количество пораженных зубов достигло 66,6%. В группе Б_{II} (диета, сахароза и фтористый натрий) количество кариозных зубов поднялось до 40%. В группе А_{II}

(диета, сахара и глицерофосфат кальция) частота поражения зубов составила всего 26,3%.

Общая картина поражения зубов по стадиям кариеса в серии II существенно не изменилась (рис. 3, 4). Зубы нижней челюсти, как и в серии I, были поражены кариесом почти в 2 раза чаще, чем верхней.

С целью получения наилучшего противокариозного эффекта во II серии была введена еще одна группа — группа Г (10 крысят), в которой мы применяли нашу диету в сочетании с фторированием воды и, одновременно, с при-
бавлением в пищу глицерофосфата кальция.

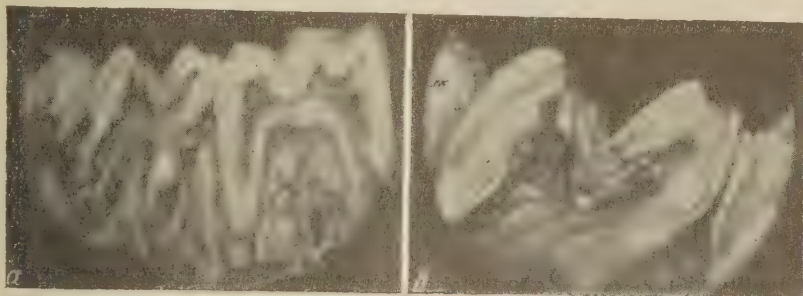


Рис. 3. Шлифы верхней челюсти белой крысы из группы В_I.
Глубокая пигментированная кариозная полость во втором моляре.
Гематоксилин — эозин. а — 25 ×, б — 50 ×

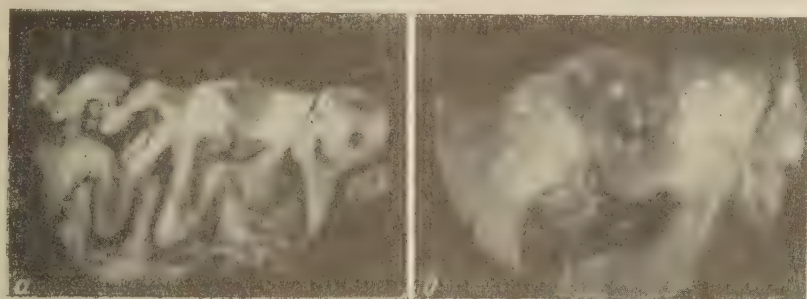


Рис. 4. Шлифы верхней челюсти белой крысы из группы В_{II}.
Обширная проникающая кариозная полость во втором моляре. Гема-
токсилин — эозин. а — 25 ×, б — 50 ×

Эти исследования показали, что прибавление одновременно фтористого натрия и глицерофосфата кальция дает еще некоторое снижение кариозности (до 15,4%). Картина включения радиоактивного фосфора в твердые ткани зубов и содержание фосфора и кальция в сыворотке крови во II серии соответствуют морфологическим данным (см. рис. 1 и 2).

Большая кариозность, интенсивное включение радиоактивного фосфора в ткани зуба и дефицит фосфора и кальция в сыворотке крови, особенно выраженные в группах В (где не были применены противокариозные средства), — это звенья одной цепи, одного процесса фосфорно-кальциевой недостаточности в организме; резкое увеличение поражения зубов кариесом и является ее проявлением.

В группах Б путем фторирования воды искусственно создавалась стабильность фосфора и кальция в организме за счет включения в обменные процессы соединений фтора. Фтористый натрий, по данным ряда авторов (1, 8, 10), способствует задержанию и усвоению фосфорно-кальциевых соединений в организме. Этим, по-видимому, и объясняется уменьшение кариозности зубов и включения Р³² в их ткань при благоприятном содержании фосфора и кальция в сыворотке крови (группы Б).

В группах А данные исследования по всем трем указанным выше показателям еще более убедительны, так как глицерофосфат кальция быстро и легко усваивается зубными тканями молодых растущих животных, а углеводы за счет образования фосфорных эфиров способствуют этому процессу усвоения (^{1,5}). Надо полагать, что у подопытных животных, находившихся на углеводной диете длительное время, развивается нарушение углеводно-фосфорного обмена, проявляющееся наиболее выражено в группах В, в которых крысята не получали никаких профилактических средств. Это нарушение углеводно-фосфорного обмена происходит, скорее всего, за счет анаэробной фазы его, в результате чего в организме развивается ацидоз, происходит накопление недоокисленных продуктов углеводного метаболизма (молочной, пировиноградной, уксусной кислот), которые, несомненно, отрицательно действуют на твердые ткани зубов, способствуя возникновению кариеса. Конечно, такое отрицательное влияние проявляется лишь в условиях несбалансированного углеводно-фосфорного обмена, что может иметь место у диабетических больных, у беременных, а также у лиц с другими нарушениями углеводного и фосфорно-кальциевого обмена. К этому процессу, по-видимому, присоединяется нарушение поступления фосфора и кальция из слюны в эмаль зубов, что также имеет определенное значение для развития кариеса зубов (⁴).

Там, где эти патологические процессы удается в какой-то степени компенсировать стабилизацией фосфора и кальция в организме фтористыми соединениями или дополнительным поступлением фосфорно-кальциевых солей в организм, нарушение углеводно-фосфорного обмена сглаживается и развитие кариозного процесса в зубах замедляется или приостанавливается.

Три основных показателя, которыми мы пользовались в наших исследованиях: степень поражаемости зубов кариесом, величина включения радиоактивного фосфора (P^{32}) в твердые ткани зубов и содержание неорганического фосфора и кальция в сыворотке крови животных — наглядно подтверждают наш вывод о высокой эффективности фосфорно-кальциевых соединений в профилактике экспериментального кариеса.

По нашим данным, противокариозный эффект глицерофосфата кальция в 2 раза превышает противокариозное действие фтористого натрия, снижая общее поражение зубов кариесом в 3 раза. Помимо этого исключается опасность флюороза и других видов интоксикации, иногда сопутствующих фторпрофилактике кариеса зубов. Глицерофосфат кальция не только полностью безопасен (практически в любых дозах), но еще и оказывает чрезвычайно благоприятное действие на центральную нервную систему и многие обменные процессы в организме.

Центральный научно-исследовательский
институт медицинской радиологии
Первый Ленинградский медицинский институт
им. И. П. Павлова

Поступило
21 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Андреева, Физиол. журн. СССР, 43, № 12, 1183 (1957). ² С. А. Никитин, М. Г. Бугаева, Стоматология, № 1, 9 (1954). ³ Л. И. Каушанский, Сборн. Совр. пробл. стом., 1935, стр. 118. ⁴ Ю. А. Федоров, Стоматология, № 6, 3 (1957). ⁵ Ю. А. Федоров, Сборн. научн. работ каф. чел.-лицевой хирургии и стоматологии 1 Ленингр. мед. инст., в. 1, Л., 1958, стр. 108. ⁶ А. Э. Шарпенак, В. Р. Бобылева, Л. А. Горожанкина, Е. В. Александрова, Стоматология, № 6, 3 (1959). ⁷ W. Büttner, H. D. Cremer, W. Hartung, Deutsche Zahnärztl. Zs., № 7, 541 (1957). ⁸ O. Dibák, M. Semjan, Ceskoslov. stomatol., № 1, 50 (1959). ⁹ K. G. König, T. Marthaler, H. R. Hülsmann, Deutsche Zahn-, Mund- u. Kieferheilk., 29, № 3—4, 99 (1958). ¹⁰ A. Knappwost, G. Entress, Deutsche Zahnärztl. Zs., № 7, 551 (1957). ¹¹ J. C. Muhler, W. G. Shafer, Proc. Soc. Biol. and Med., 88, № 2, 191 (1955). ¹² J. C. Muhler, W. G. Shafer, J. Dental Res., 36, № 1, 95 (1957). ¹³ J. Novotny, Ceskoslov. stomatol., № 4, 246 (1959). ¹⁴ J. H. Shaw, E. A. Sweeney, J. Dental Res., 36, № 3, 349 (1957). ¹⁵ J. H. Shaw, Oral surg., 9, № 9, 1018 (1956). ¹⁶ W. G. Shafer, J. C. Muhler, J. Dental Res., 33, № 6, 842 (1954). ¹⁷ R. R. Steinmann, M. J. Haley, J. Dental Res., 36, № 4, 532 (1957). ¹⁸ K. Völker, H. D. Cremer, Deutsche Zahn-, Mund- u. Kieferheilk., 25, 24 (1956).

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Д. ИЛЬЧЕВ

МОРФО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАРУЖНОГО УХА ПТИЦ, ВЕДУЩИХ СУМЕРЕЧНЫЙ И НОЧНОЙ ОБРАЗ ЖИЗНИ

(Представлено академиком Ю. А. Орловым 23 XI 1960)

Морфологические исследования показали, что наружный отдел слухового анализатора птиц выполняет те же звукоорганизующие функции, что и наружное ухо млекопитающих. Это позволило, вопреки сложившемуся мнению (^{1,2,6}), утверждать наличие функционально одного наружного уха у птиц. Однако структуры наружного уха птиц не гомологичны таковым млекопитающих. В организации звукового потока, направляемого на барабанную перепонку, участвует система: ушное перо плюс околушные валики и складки плюс дистально расширенный меатус.

Одно из несомненных подтверждений акустической роли указанных структур и, следовательно, функционального существования наружного уха у птиц заключается в конвергентном сходстве наружных ушей у представителей филогенетически далеких отрядов, ведущих сходный образ жизни. Экологическая конвергенция сопровождается сходством в строении наружных ушей.

Сумеречные и ночные виды встречаются в ряде отрядов (Striges, Limicolae, Gressores и т. д.). Переход в ночную «нишу», происшедший в различных пунктах филогенетического ствола птиц, значительно расширил биологические возможности класса, его среду.

Но выход в такую экологически экстремную, тяжелую для существования нишу, как сумерки, и в особенности ночь, потребовал прогрессивного развития всех органов чувств, в первую очередь — слуха. И действительно, ночные виды обладают слуховым аппаратом максимальной известной для птиц чувствительности (^{4,10}). К сожалению, удовлетворительного морфологического объяснения установленного физиологами факта пока не имеется. Некоторые специфические особенности внутреннего и среднего уха сов настолько незначительны (^{3,7}), что заставляют сомневаться в возможности решающего влияния их на чувствительность слухового аппарата, — тем менее оснований видеть в них главную причину.

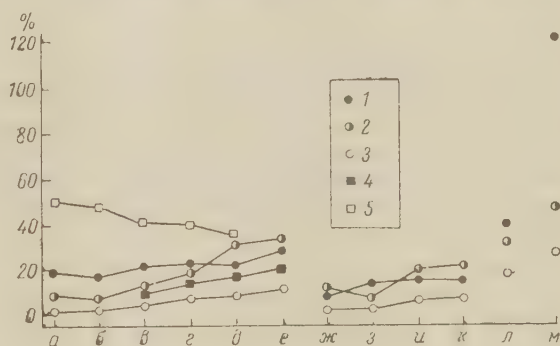


Рис. 1. Морфологические особенности строения наружного уха ночных видов птиц сравнительно с сумеречными и дневными. а — е — Limicolae: а — Vanellus vanellus, б — Limosa limosa, в — Tringa, г — Haematopus ostralegus, д — Burhinus oedicnemus, е — Scolopax rusticola, ж — к — Gressores, ж — Egretta alba, з — Ardeola ralloides, и — Nycticorax nycticorax, к — Botaurus stellaris, л — Caprimulgus europaeus, м — Striges: Asio otus. 1 — максимальный диаметр отверстия наружного уха, 2 — глубина наружного слухового прохода (меатуса), 3 — высота околушных складок, 4 — ширина ш. скульларис, 5 — длина переднеушных перьев. Все размеры — в процентах к длине нейрокrania.

Это дало повод принять гипертрофированное наружное ухо сов за ведущий фактор, объясняющий широкие слуховые возможности этой группы ⁽⁵⁾.

Проведенные нами морфо-функциональные исследования наружного уха ночных представителей Striges, Gressores, Limicolae, Caprimulgi, сравнительно с дневными и сумеречными видами, показали, во-первых, конвергенцию в строении наружных ушей ночников, принадлежащих к различным и филогенетически далеким отрядам, во-вторых — нарастание некоторых морфологических деталей в строении наружного уха при переходе от дневного к сумеречному и ночному образу жизни. Это позволяет видеть в особенностях строения наружного уха существенную причину высокой чувствительности их слухового аппарата.

Увеличение звукоулавливающей поверхности наружного уха — общее свойство ночных птиц. Значительно увеличивается диаметр меатуса (рис. 1). Это явление отмечено для ночных видов куликов и голенастых, в большей



Рис. 2. Расположение наружного уха и *M. cucullaris* у разных куликов: а, б — *Tringa*, в — *Haematopus*, г — *Scolopax*

степени — для козодоя и сов. Максимальный меатус свойствен облигатным ночникам, минимальный — дневным видам. Помимо дистального расширения меатуса увеличение звукоулавливающей поверхности происходит за счет прогрессивного разрастания околоушных складок и валиков. У дневных видов край меатуса часто бывает несколько приподнятым — образующийся здесь валик выражен достаточно слабо. У сумеречников нередко развиваются околоушные складки, у ночных видов они достигают наибольшего развития. За раздвинутыми складками *Asio* совершенно скрывается голова, диаметр ушного отверстия благодаря складкам увеличивается в четыре раза. Характерное для ночников увеличение площади барабанной перепонки и расширение звукоулавливающей поверхности вызывает увеличение глубины меатуса. У сов и козодоя это достигается разрастанием слуховых костей в латеральном направлении с образованием «капсул», в результате чего кость подстилает и формирует задне-нижнюю стенку меатуса. Этим достигается ряд полезных качеств. *M. depressor* изолируется от наружного слухового прохода, его движения не влияют на диаметр и форму меатуса при сокращении. Оказывается возможным значительное увеличение глубины меатуса без больших перестроек в нейрокрании и среднем ухе. Расширенная барабанная перепонка оказывается надежно защищенной от механических воздействий. Возможна и резонансная роль ушных «капсул», но это — пока предположение.

Отмеченные особенности строения наружного уха ночных видов значительно увеличивают разрешающие возможности птичьего уха в отношении слабых и далеких звуков, звуков низкой интенсивности.

Ушам ночных птиц свойственна оральная направленность (рис. 2). Это создается либо за счет преимущественного развития заднеушных валиков, либо оральным смещением дистального отдела меатуса или всего уха, либо поворотом звукоулавливающей поверхности меатуса вокруг дорсовентральной оси. Это способствует лучшей ориентировке птиц в отношении звуков, источники которых располагаются фронтально к голове, и, следовательно, имеет ту же основу, что лицевое смещение глаз у некоторых сов. Заметим, что у вальдшнепа с его ухом, смещенным в крайне оральное положение, не имеющим прецедента в классе птиц, глаза сдвинуты каудально и поля зрения обоих глаз имеют каудально смещенные оси. Меатус ночных видов птиц

сравнительно более подвижен. *M. cucullaris* достигает значительного развития. У сов в движениях наружного уха участвуют *M. depressor* и *M. adductor* (5). Околоушные складки сов также подвижны.

Ушные перья ночников отличаются рядом специфических особенностей. Как общее явление наблюдается уменьшение изогнутости стержня. Отношения высоты сегмента пера к длине по хорде (профиль пера) в процентах составят у авдотки 22, у кулика-сороки 17, у чибича 20, у вальдшнепа 7, у желтой цапли 8, у кваквы 7, у козодоя 2,3, у ушастой совы 4. Наблюдается уменьшение числа рядов переднеушных перьев и сведение к минимуму длины аурикулярного поля. Крайний вариант (*Asio*) — это 2 ряда переднеушного пера, вынесенные на кожную складку. Переднеушное перо отличается относительно коротким, слабоизогнутым опахалом, длинными очинами, что доказывает их значительную подвижность (8), утолщенными стержнями (рис. 3). У ночных цапель, куликов, у козодоя наблюдается разреженное расположение пера; у сов — картина иная (лицевой диск), здесь перо участвует в создании звукоулавливающей «воронки» (9).

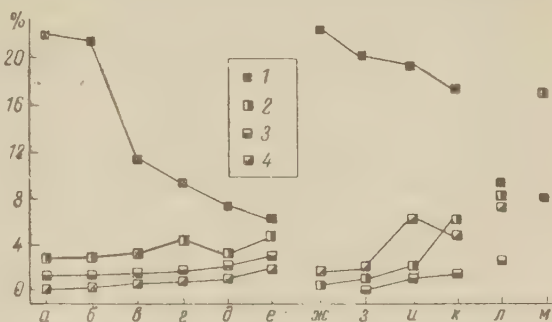


Рис. 3. Морфологические особенности расположения и строения переднеушного пера у ночных птиц сравнительно с сумеречными и дневными. а — м — то же, что на рис. 1. 1 — длина аурикулярного поля, 2 — длина очин переднеушного пера, 3 — расстояние между стержнями переднеушных перьев 1-го ряда, 4 — расстояния между рядами переднеушных перьев. Все размеры — в процентах к длине нейрокrania

У ночных цапель, куликов, у козодоя наблюдается разреженное расположение пера; у сов — картина иная (лицевой диск), здесь перо участвует в создании звукоулавливающей «воронки» (9).

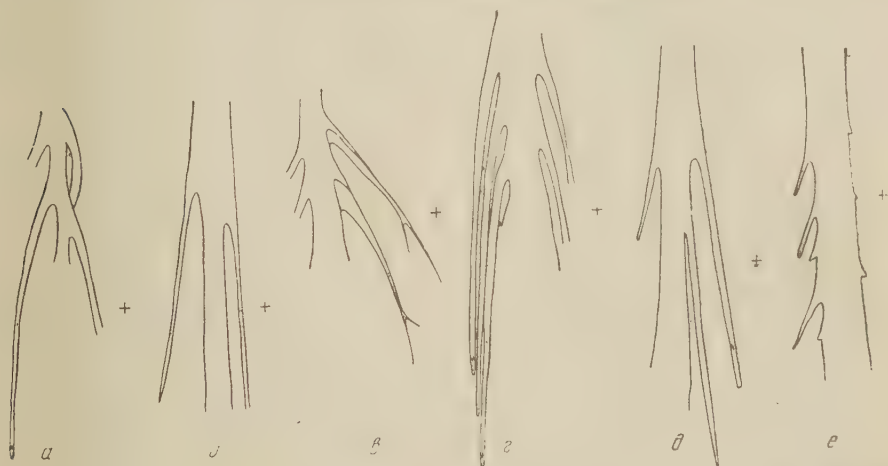


Рис. 4. Лучи опахала бородок из центральных отделов переднеушных перьев птиц при увеличении в 150 раз: а — *Egretta alba*, б — *Nycticorax nycticorax*, в — *Vanellus vanellus*, г — *Haematopus ostralegus*, д — *Scolopax rusticola*, е — *Caprimulgus europaeus*. Крестиком обозначены дистальные лучи

Переднеушные перья ночных видов отличаются более разреженным опахалом. Лучи копьевидные, почти без придатков, развиты преимущественно в проксимальных отделах бородок. Дистальные и центральные отделы бородок несут редкие лучи, расположенные под малыми углами (5°) к стержню бородки. Местами лучи вообще отсутствуют или срастаются со стержнем бородки, образуя характерную оторочку. Строение лучей также обнаруживает некоторые специфические особенности (рис. 4).

Рассмотренные особенности дают большие акустические преимущества наружному уху ночных птиц. Увеличение звукоулавливающей поверхности создает большие возможности для восприятия звуков низкой интенсивности и далеких звуков. Этому и способствует большая глубина меатуса, уменьшающая потери интенсивности при прохождении звука к барабанной перепонке. Подвижность наружного уха позволяет предполагать большие избирательные возможности наружного уха ночных птиц и, следовательно, большую амплитуду воспринимаемых частот.

Показательно, что сходную (акустически) картину мы обнаруживаем в наружных ушах ночных млекопитающих. Сходство имеет характер аналогии и проявляется по следующим направлениям: увеличение звукоулавливающей поверхности (Chiroptera; Dipodidae), углубление меатуса, оральная направленность звукоулавливающей поверхности (Myoxidae; Pteromyidae), увеличение подвижности наружного уха (Leporidae; Felidae). Наконец, сам по себе путь редукции переднеушного пера и увеличение звукоорганизующей роли меатуса и околоушных кожных складок являются, по существу, приближением наружного уха ночных птиц к акустической схеме наружного уха млекопитающих.

Наблюдаемый «макропараллелизм» в строении наружного уха у представителей двух различных классов подтверждает акустическую роль околоушных образований птиц (меатус, ушные перья, складки и валики).

Поступило
23 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Böker, Einführung in die vergleichende biologische Anatomie der Wirbeltiere, 1937. ² O. Bütschli, Vorlesungen über vergleichende Anatomie, 1, Berlin, 1921. ³ B. Dombrowsky, Rev. zool. russe, 51, № 2, 15 (1925). ⁴ D. R. Griffin, Proc. Nat. Acad. Sci., 39 (1953). ⁵ L. Freund, Zool. Anz., 66, 9 (1926). ⁶ H. Gadow, Vögel in Bronn's Klassen und Ordnungen der Tiere, 6, Abt. 4, T. 1 (1891). ⁷ G. Krause, Die Columella der Vögel, ihr Bau und deren Einfluß auf die Feinhörigkeit, 1901. ⁸ J. N. Langley, J. Physiol., 4 (1903). ⁹ L. Plate, Allgemeine Zoologie und Abstammungslehre, Teil 2, Jena, 1924. ¹⁰ J. Schwartzkopf, Vergleichende Physiologie des Gehörs. Fortschr. Zool., 12 (1960).

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 137

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

1. МАТЕМАТИКА

7. Я. Арешкин. Направления Коши и расширения регулярных процессов 268
- О. Л. Васильев. О сравнении сложности тупиков д. н. ф. и минимальных д. н. ф. 17
- А. Д. Вентцель. Неотрицательные аддитивные функционалы от марковских процессов 17
3. М. Волосов. О методе усреднения 21
1. В. Ефимов и Э. Г. Позняк. Некоторые преобразования основных уравнений теории поверхностей 25
3. А. Ильин. О разрешимости задач Дирихле и Неймана для линейного эллиптического оператора с разрывными коэффициентами 28
3. Ф. Кротов. Основная задача вариационного исчисления для простейшего функционала на совокупности разрывных функций 31
- А. В. Погорелов. О регулярности выпуклых поверхностей с регулярной метрикой в пространстве Лобачевского 35
- Е. Г. Складенко. О совершенных бикомпактных расширениях 39
- М. Ш. Хузурбазар. К теории мультипликативных групп тел 42
- И. А. Шишмарев. Равномерные оценки производных решений задачи Дирихле и задачи на собственные функции для оператора $Lu = \operatorname{div}(\rho(\cdot) \operatorname{grad} u) + q(x) \cdot u$ с разрывными коэффициентами 45
- В. И. Арнольд. Об устойчивости положения равновесия гамильтоновой системы обыкновенных дифференциальных уравнений в общем эллиптическом случае 255
- В. А. Булавский. Итеративный метод решения задачи линейного программирования 258
- М. К. Гавурин. Множество решений линейного дифференциального уравнения 261
- С. П. Гейсберг. О некоторых свойствах методов суммирования 265
- Ю. Л. Далецкий. Континуальные интегралы, связанные с некоторыми дифференциальными уравнениями и системами 268
- В. А. Ильин. О системе классических собственных функций линейного самопрерванного эллиптического оператора с разрывными коэффициентами 272
- А. А. Кириллов. Об одной задаче И. М. Гельфанда 276
- М. А. Наймарк. Об изоморфных представлениях колец и групп 278
- А. В. Погорелов. Об изометрическом погружении в целом двумерного риманова многообразия в трехмерное 282
- О. С. Редозубова. Специальные виды пар T конгруэнций 284
- Б. С. Стечкин и С. Б. Стечкин. Среднее квадратическое и среднее арифметическое 287
- Д. С. Фаермарк. Алгоритм для установления тождества слов в нильпотентном произведении групп, заданных конечным числом образующих и определяющих соотношений 294
- И. И. Баврин. О коэффициентах одного класса аналитических функций двух комплексных переменных 495
- С. В. Варганова и Ю. Ф. Коробейник. О сверхсходимости и непродолжаемости функциональных рядов 499
- М. И. Вишик. Решение системы квазилинейных уравнений, имеющих дивергентную форму, при периодических граничных условиях 502
- П. Е. Дюбюк. О числе подгрупп конечной абелевой группы 506
- Н. В. Ефимов и Э. Г. Позняк. Обобщение теоремы Гильберта о поверхностях постоянной отрицательной кривизны 509
- А. А. Карацуба. Оценки тригонометрических сумм особого вида и их приложения 513
- Н. В. Марченко. Существование решений у некоторого класса нелинейных интегральных уравнений 515
- Б. С. Митягин. Ядерные шкалы Рисса 519

О. А. Олейник. О сходимости некоторых разностных схем	523	Е. Б. Дынкин и М. Б. Малютов. Случайное блуждание на группах с конечным числом образующих	1042
С. Л. Соболев. О формулах механических кубатур в n -мерном пространстве	527	И. А. Ибрагимов. О спектральных функциях некоторых классов стационарных гауссовских процессов.	1046
В. Н. Трофимов. О линейных методах приближения непрерывных периодических функций двух переменных	531	Л. И. Камынин и В. Н. Масленикова. О решении первой краевой задачи в целом для квазилинейного параболического уравнения	1049
З. Фролик. О внутренней характеристике топологически полных пространств в смысле Э. Чеха	533	М. Б. Капилевич. О сингулярных задачах Трикоми в окрестности конечной и бесконечно-удаленной особой линии	1053
М. Ш. Бирман. О возмущении спектра сингулярного эллиптического оператора при изменении границы и граничных условий	761	В. Г. Мазья. Некоторые оценки решений эллиптических уравнений второго порядка	1057
И. В. Гельман. Об эквивалентности некоторых неограниченных операторов в банаховом пространстве	764	В. А. Плисс. О существовании периодических решений у некоторых нелинейных систем	1060
В. В. Грушин. Об одном свойстве решений гипозеллитического уравнения	768	А. И. Сирота. Простые подгруппы односвязных вещественных простых групп Ли	1063
И. И. Еремин. О группах с конечными классами сопряженных подгрупп с заданными свойствами	772	В. Я. Стеценко. К геометрии конусов в банаховом пространстве	1067
В. П. Паламодов. Об общем виде решения однородного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами	774	Тан Чжэнь. Об ошибках округлений при численном решении систем совместных линейных алгебраических уравнений методом Холецкого и методом главных элементов	1071
С. Л. Соболев. О задаче интерполирования функций n -переменных	778	М. Ф. Тиман. Об абсолютной сходимости кратных рядов Фурье	1074
Л. В. Тайков. О расходимости рядов Фурье	782	В. М. Бабич. О распространении волн Рэлея вдоль поверхности однородного упругого тела произвольной формы	1263
П. Л. Ульянов. Расходящиеся ряды Фурье класса L^p ($p \geq 2$).	786	А. А. Бовди. О скрещенных произведениях полугруппы и кольца	1267
З. Фролик. Локально топологически полные пространства	790	К. В. Бороздин. Обобщение теоремы Абеля	1270
С. Я. Хавинсон. Некоторые вопросы полноты систем	793	Б. Б. Венков. О характеристических классах для конечных групп	1274
З. И. Халилов. Об устойчивости решений уравнения в банаховом пространстве	797	В. Гаврилов. Об искажении при квазиконформных отображениях	1278
М. Г. Шр. Непрерывные аддитивные функционалы от марковских процессов и эксцессивные функции.	800	В. П. Глушко. Об одном интегральном неравенстве и соответствующей теореме вложения	1280
И. Я. Бакельман и М. А. Красносельский. Нетривиальные решения задачи Дирихле для уравнений с оператором Монжа — Ампера	1007	В. П. Ильин. Об аппроксимации функций из пространств $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ и $W_p^{(l)}(\Gamma)$ непрерывно дифференцируемыми функциями	1283
Ф. А. Березин и Л. Д. Фаддеев. Замечания об уравнении Шредингера с сингулярным потенциалом	1011	М. Б. Капилевич. О сингулярных проблемах Гурса в окрестности нулевой и бесконечно удаленной особой характеристики	1287
А. А. Вашарин и П. И. Лизоркин. Некоторые краевые задачи для эллиптических уравнений с сильным вырождением на границе	1015	Хельмут Кох. Группа Галуа локального поля	1291
Б. Б. Венков. Когомологии групп единиц в алгебрах с делением	1019	Ю. И. Левин. О некоторых пространствах аффинной связности, допускающих движения	1295
В. М. Волосов. О высших приближениях при усреднении	1022	Ю. В. Линник. Новые варианты и применения дисперсионного метода в бинарных аддитивных задачах.	1299
Е. Г. Гладышев. О периодически коррелированных случайных последовательностях	1026	Б. И. Плоткин. Некоторые свойства автоморфизмов нильпотентных групп	1303
А. А. Гольдберг. О распределении значений мероморфных функций с разделенными нулями и полюсами	1030	А. В. Погорелов. Изометрические преобразования пунктированных выпуклых поверхностей	1307
И. Ц. Гохберг и М. Г. Крейн. К теории треугольных представлений несомсопряженных операторов	1034	Ю. Л. Рабинович и С. В. Нестеров. Общий вид линейных дифференциальных уравнений, порядок ко-	
А. А. Дезин. Различные типы инвариантных систем простейшей структуры	1038		

торых понижается с помощью оператора обобщенного дифференцирования D^{α}	1309
Н. С. Синуков. Об одном инвариантном преобразовании римановых пространств с общими геодезическими	1312
Л. П. Усольцев. Аналог теоремы Форте — Каца	1315
И. В. Ушакова. Некоторые теоремы единственности для функций субгармонических и мероморфных в единичном круге	1319
В. Е. Шаманский. О решении краевых задач со сложными граничными условиями с помощью простых краевых задач	1323
Е. У. Ясинская. Полуэвклидовы и полуневклидовы пространства	1327

II. КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

И. М. Гельфанд и М. Л. Цетлин. Принцип нелокального поиска в системах автоматической оптимизации	295
Ю. И. Соркин. Алгоритмическая разрешимость проблемы изоморфизма для автоматов	804
Э. И. Нечипорук. О синтезе \mathfrak{R} -схем	1078

МЕХАНИКА

Г. Л. Гродзовский, Ю. Н. Иванов и В. В. Токарев. О движении тела переменной массы с постоянной затратой мощности в гравитационном поле	1082
--	------

III. ГИДРОМЕХАНИКА

В. Л. Данилов. О движении границы раздела вязких жидкостей в узкой щели	299
Ю. П. Ладиков. Некоторые точные решения уравнений неустановившихся движений в магнитной гидродинамике	303
А. А. Никольский. Симметричные движения идеальной жидкости из состояния ее вращения как твердого тела	537
А. Г. Багдоев и Э. М. Нерсисян. Проникание произвольного давления в сжимаемую жидкость в изэнтропическом случае	807
А. Г. Куликовский. О структуре медленных магнитогидродинамических ударных волн при наличии баротропии	810
Б. С. Когарко. Об одной модели кавитирующей жидкости	1331

IV. ГИДРАВЛИКА

И. А. Чарный, Д. С. Вилькер, Б. И. Мительман и Г. Д. Розенберг. О двухфазных сверхзвуковых потоках	48
Г. Паскал. Переходное течение газов в магистральных трубопроводах	541

А. Е. Смолдырев. Об основных закономерностях движения гидро- и аэросмесей в трубах	545
--	-----

V. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. Р. Фельдман. Устойчивость ортотропных пластин ступенчато переменной жесткости	1086
--	------

VI. АСТРОНОМИЯ

Ю. Н. Парийский. Особенности радиоизлучения NGC 4486	49
Ю. Н. Парийский. Новый источник радиоизлучения на сантиметровых волнах	307
В. А. Домбровский. Анализ распределения межзвездной поляризации в Лебеде	814

VII. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ф. А. Березин. Канонические преобразования операторов в представлении вторичного квантования	311
Б. М. Степанов. Формальное определение R -операции	818

VIII. ФИЗИКА

Б. Т. Вавилов. К вопросу об угловом распределении в множественных процессах	51
А. А. Воробьев, А. П. Комар и В. А. Королев. О возможности уменьшения величины флуктуаций ионизации в газах	54
В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский и В. М. Чичеров. Анизотропия катодного распыления монокристаллов	58
А. Е. Станевич и Н. Г. Ярославский. Низкочастотный инфракрасный спектр поглощения водородной связи в жидкой воде и кристаллогидратах	60
К. С. Шифрин и В. Ф. Раскин. Чувствительность полидисперсной индикатрисы к форме кривой распределения	64
М. И. Шахпаронов и Д. К. Беридзе. Релеевское рассеяние света в растворах ацетона в четыреххлористом углероде	315
А. А. Галкин и В. П. Набережных. Парамагнитный резонанс на электронах проводимости меди	549
А. К. Лаврухина, Т. В. Малышева и Б. А. Хотин. Новый изотоп Ir^{163}	551
И. М. Лифшиц, А. А. Слуцкий и В. М. Набутовский. О явлении «рассеяния» заряженных квазичастиц на особых точках в p -пространстве	553
Б. Н. Гершман. О некоторых особенностях поперечного распространения высокочастотных волн в магнитоактивной плазме	822

А. К. Лаврухина, Э. Е. Раковский, Су Хун-гуй и С. Хойнацкий. Деление ядер сурьмы быстрыми протонами	826	А. С. Фиалков и Я. Г. Давидович. О $p \rightarrow n$ -переходе в углеродистых материалах	841
Л. В. Ланшина и М. И. Шахпаронов. Тонкая структура релеевской линии рассеяния света и скорость распространения гипер акустических колебаний в воде	830	X. ГЕОФИЗИКА	
А. И. Осипов. О нарушении болюмановского распределения в процессе термической диссоциации молекул	833	Ш. А. Мусаелян. О долгосрочном прогнозе аномалии вертикальных скоростей движения воздуха над северным полушарием Земли	72
Б. И. Степанов. Квантово-механическая теория спектров поглощения и люминесценции сложных молекул	836	Цзэн Цин-цунь. Применение полной системы уравнений термо-гидродинамики к краткосрочному прогнозу погоды в двухуровневой модели.	76
В. Ф. Китаева и Н. Н. Соболев. Об уширении линий водорода в плазме дуги и ударной трубы	1091	П. А. Шумский. Движение ледников	79
Л. В. Тверская. О влиянии упругорелаксационных напряжений на кристаллизацию очень вязких жидкостей	1095	Г. С. Иванов-Холодный. Ионизация в земной ионосфере и энергия коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца	327
Э. И. Адирович. Распределение гетерозарядя и поля в фотозлектретах	1335	В. М. Григорьевский. О быстрых изменениях периода вращения относительно поперечной оси второго советского искусственного спутника Земли	572
Г. И. Зельцер. К определению полного момента системы n частиц для конфигурации j^n	1339	В. М. Конторович. О магнито-гидродинамических эффектах в океане	576
Л. М. Лямшев. Об акустическом излучении турбулентного потока при наличии упругих границ	1343	Б. А. Шуляк. Определение параметров волнового потока по параметрам образованных им периодических донных структур	580
А. Л. Полякова. Плоская звуковая волна конечной амплитуды в движущейся среде	1347	А. И. Кузьмин, Г. Ф. Крымский, Г. В. Шафер и Ю. Г. Шафер. Вспышки космических лучей 12—15 ноября 1960 г.	844
В. Г. Соловьев. О β -распаде сильно деформированных ядер.	1350	В. В. Шулейкин. Некоторые особенности вековых изменений магнитного поля над океаном	848
IX. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА		А. Д. Данилов. Молекулярные ионы в верхней атмосфере	1098
Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, В. М. Кошкин и Е. К. Белова. Об одной группе тройных полупроводниковых соединений	68	В. Г. Истомин. Ионы азота в верхней атмосфере Земли и ночная ионизация в области E	1102
Н. Н. Павлова и Л. А. Шрейнер. Влияние скорости нагружения на пластичность мрамора при вдавлении	319	XI. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Н. С. Фастов. О деформации, развившейся в теле на стационарной стадии ползучести, и переходе микроползучести в макроползучесть с точки зрения термодинамики необратимых процессов	323	С. А. Семилетов. О кристаллической структуре селенида индия In_2Se_3	854
В. Г. Бравинский и М. В. Осипов. Влияние масштабного фактора на временную зависимость прочности керамических материалов	557	Г. О. Гомон. Спектры люминесценции алмазов из трубки «Мир»	852
Ф. И. Вержунас и Г. М. Малкин. Основные признаки фотодиэлектрического эффекта, обусловленного проводимостью в зернистом образце	560	Г. Г. Маленков. К вопросу о структуре жидкой воды	1354
Ю. М. Пилюшкин. О стабильности микротрещин в твердом теле	564	XII. ХИМИЯ	
Н. М. Ростовцев и Г. И. Епифанов. Влияние поверхностно-активных сред на скорость ультразвуковой обработки твердых тел	568	К. К. Венгер и С. А. Гиллер. Нитрирование некоторых α , β -ненасыщенных альдегидов и кетонов фуранового ряда	83
И. В. Волков, В. Ф. Есипов и П. В. Щеглов. Контактный усилитель изображения для красной области спектра	840	А. А. Гринберг и М. И. Гельфман. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины. Соединения тетраминового типа.	87
		Гильм Камай и Ю. Ф. Гатиллов. О разделении асимметрических арсониевых соединений на оптически активные антиподы	91
		Д. С. Каменецкая. О разделении компонентов сплавов при наличии разности температур	94

- Д. Н. Курсанов и В. Н. Сеткина. О протонной подвижности атомов водорода хлористого ацетила 96
- Р. О. Матевосян, Е. Г. Габриэляян, А. К. Чирков и И. Я. Постовский. Сравнительная дегидрирующая способность некоторых диарилпикрилгидразильных радикалов 99
- А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и В. Н. Дрозд. О реакциях галогдопроизводных этил- и ацетилферроцена 102
- Ник. А. Несмеянов и Б. Н. Струнин. Сульфирование ацильных и карб-метоксильных производных ферроцена 106
- С. М. Скуратов и С. М. Штехер. Некоторое уточнение значения постоянных в схеме В. М. Татевского для расчета теплот горения алканов. 109
- У. Гуань-ли, Е. Б. Соколова, И. Е. Членов и А. Д. Петров. Синтез одноатомных предельных и ацетиленовых третичных спиртов ряда ферроцена 111
- И. Ф. Бельский и Н. И. Шуйкин. Превращение аминов фуранового ряда в гомологи пирролидина 331
- Ю. А. Жданов и Г. А. Корольченко. Нитрозиры С-замещенных углеводородов 333
- Г. Н. Знаменский, И. В. Гамали и В. В. Стендер. Особенности электроосаждения металлов из растворов «необычной» чистоты 335
- Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко, Ю. Н. Ковалев и А. Д. Петров. Кремнийорганические мономеры с фторсодержащими циклобутильными кольцами. 338
- Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина и А. Н. Несмеянов. Перегруппировки в процессе гомолитического присоединения бромистого водорода к полигалоидалкенам 341
- Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева и Ю. Ю. Самитов. Исследование бициклических терпенов и их окисей методом протонного магнитного резонанса 589
- Р. Б. Голубцова. О составе и структуре соединения титана с хромом 593
- А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, Е. Н. Инькова и Г. А. Шагисултанова. О наличии обмена между облученной металлической платиной и комплексными ионами двухвалентной платины в водных растворах 597
- Н. В. Грум-Гржимайло, И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева и М. А. Волкова. Металлические соединения в области α -твердых растворов системы титан — алюминий 599
- Н. С. Дроздов и Н. П. Матеранская. О связи ненасыщенности и скорости автоокисления смесей триглицеридов природных жиров 603
- Е. П. Каплан, З. И. Казакова и А. Д. Петров. О порядке присоединения лития к дифенилу 606
- И. И. Левицкий и М. Г. Гоникберг. Влияние кислорода и воды на гидрирующую и изомеризующую активность вольфрамсульфидного катализатора 609
- С. З. Макаров и Е. И. Соковнин. О растворимости озонида калия в сжиженном аммиаке. Система $\text{NH}_3\text{—K}_2\text{O}_3$ 612
- А. Н. Несмеянов и Д. Н. Кравцов. *n*-Диметиламинофенилртутные производные нитрозоанилинов и нитрозоафтиламинов 614
- Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, Н. С. Вязанкин и О. А. Щепеткова. Реакции ацильных перекисей с органическими производными свинца, олова и кремния 618
- Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Каталитический синтез 2-*n*-пропил-4-алкилдигидрофуранов 622
- Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева. Диэтиловый эфир 1-этоксидициклогексен-1-фосфиновой-2 кислоты. 855
- Р. Б. Голубцова. Исследование природы химического соединения в системе Ti—Si 859
- Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, Т. В. Тропольская и А. Е. Арбузов. К вопросу о количественной оценке влияния заместителей на полярографическое восстановление некоторых азометиновых соединений 862
- В. А. Коптюг, И. С. Исаев и Н. Н. Ворожцов. Метод расщепления толуола- C^{14} с целью определения положения метки в ядре 866
- В. И. Кузнецов и Е. С. Ульянова. Радиационно-кинетический метод определения ультрамалых количеств полония 869
- А. М. Лукин и И. Д. Калинина. О взаимодействии борфторидов нитробензолдиазониев с треххлористым фосфором 873
- А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Ли Гуан-лиан. О механизме взаимодействия кремнийгидридов с органигалогенидами в газовой фазе 876
- И. Н. Пласкин, И. Ф. Слепченко и Л. П. Старчик. Применение нейтронного активационного анализа для определения содержания вольфрама в минералах и продуктах обогащения 880
- Н. А. Тропов, А. И. Бойкова, А. Ф. Иевиньш и С. К. Апинитис. Об образовании твердых растворов между трехкальциевым и трехстронциевым силикатами 882
- Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, Цао-И и А. Н. Несмеянов. Теломеризация и полимеризация этилена с кремнийгидридами в присутствии четыреххлористого титана 885
- Ю. А. Арбузов, А. А. Киришкин, М. Н. Колосов, Ю. А. Овчинников и М. М. Шемякин. Изучение путей построения кольчатой системы ВА тетрациклинов. Синтез эфиров

замещенных 2-кетосиклогексилуксусных кислот	1106	Гомолитическая изомеризация 1-фтор-1, 1-дихлор-2-бромпропена	1385
А. К. Арен, Я. Я. Дрегерис и Г. Я. Ванаг. 2-β-Оксиэтил-2-фенилиндандион-1,3	1110	М. И. Чудаков. О вторичной ароматической многоядерной структуре лигнина	1389
М. И. Батуев, А. А. Ахрем и А. Д. Матвеева. Оптическое исследование конформаций 2-метил-1-оксикиклогексилэтиленоксидов	1113		
Э. Е. Вайнштейн, Ю. Ф. Копелев и Б. И. Котляр. О некоторых результатах рентгеноспектрального изучения ферроцена и его производных	1117		
И. Л. Кнушняц и Ю. А. Чебурков. О случае проявления псевдогалоидных свойств трифторметильной группой, связанной с атомом углерода	1121		
Н. М. Назарова и Л. Х. Фрейдлин. Термическое алкилирование циклогексана олефинами под давлением	1125		
Р. Х. Фрейдлина, Г. Т. Мартиросян и А. Н. Несмеянов. Присоединение трихлорбромметана к соединениям строения $R(C_6H_5)_2 ECH = CH_2$ (где $R = C_6H_5, CH_3$; $E = Sn, Si, C$)	1129		
М. Я. Хорлина и В. Н. Кост. Гомолитическая изомеризация 2-бром-3,3-дихлорбутена-1	1133		
Т. И. Юрженко и М. А. Дикий. Исследование автоокисления алкил- и галоидпроизводных 1,1-дифенилэтана и изопропилбензола	1137		
А. Дембицкий, Т. Сумарокова и М. Усанович. О строении комплексных соединений хлорного олова со сложными эфирами	1357		
Н. С. Домбровская, Н. В. Хахлова и Е. А. Алексеева. Пересечение стабильного и неравновесного тетраэдров в семерной взаимной системе $Li, Na, Rb, Tl \parallel Br, Cl, NO_3, SO_4$	1361		
И. Г. Дружинин и А. Акбаев. Система из арсенидов, карбонатов меди и натрия	1364		
М. М. Котон и Ф. С. Флоринский. Синтез полимеризующихся сурьмяноорганических акрилатов и метакрилатов	1368		
А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин, Р. Б. Материкова, Т. Н. Болотникова, Б. М. Чибрикин и Н. М. Бажин. Синтез и некоторые оптико-магнитные свойства полиферроценов	1370		
О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Минкин и А. Д. Гарновский. Дипольные моменты имидазола и его производных	1374		
Г. А. Равдель, Н. А. Крит, Л. А. Щукина и М. М. Шемякин. Изучение путей синтеза пептидной части эргоалкалоидов	1377		
А. В. Топчиев, Г. М. Егорова, В. В. Базилевич и В. П. Евстафьев. Исследование изомерных окталинов	1381		
Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и А. Н. Несмеянов.			
XIII. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ			
Г. П. Гладышев и С. Р. Рафиков. Иницирование полимеризации электрическими зарядами, возникающими на границе раздела фаз	113		
А. И. Китайгородский. О взаимодействии валентно не связанных атомов углерода и водорода	116		
В. Н. Кондратьев. Константа скорости реакции $HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	120		
А. А. Мальцев, В. К. Матвеев и В. М. Татевский. О природе «флуктуационных полос борной кислоты»	123		
И. Л. Ройх и И. П. Болотич. О соотношении между выделяющейся H_2O_2 и количеством образующихся молекул окисла при атмосферной коррозии Mg и Al	126		
А. Я. Гохштейн. К теории $I-t$ кривых при восстановлении анионов на капельном электроде в присутствии адсорбирующегося катализатора	345		
Н. С. Дроздов. О природе индукционного периода автоокисления жиров и жирных кислот	349		
Е. А. Пшеничных и Н. Д. Соколов. Правило Поляни для переходов протона и водородная связь	352		
И. Е. Старик, И. А. Скульский и В. Н. Щебетовский. Спектрофотометрическое изучение хлоридных растворов циркония в связи с адсорбцией его на фторопласте-4	356		
А. Н. Харин и Н. А. Катаева. Механизм переноса йода при внутридиффузионной кинетике адсорбции его на углях из разных растворителей	359		
И. А. Акимов. Изменения в спектральном распределении собственного и сенсibilизированного фотоэффекта в галогенидах серебра при слабом засвечивании	624		
А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Н. П. Добросельская и И. Е. Михайленко. Радиоактивные катализаторы. Дегидратация циклогексанола над сульфатом магния и хлористым кальцием	628		
Л. Г. Берг и Л. А. Борисова. О некоторых соотношениях в количественной термографии	631		
М. А. Герович, Р. И. Каганович, Ю. А. Мазитов и Л. Н. Горохов. О механизме образования озона при электролизе концентрированных растворов хлорной кислоты	634		
А. В. Киселев, Я. Коутеcki и Й. Чижек. О природе взаимодействия			

- молекулы бензола с гидроксильной группой 638
- Я. М. Колотыркин и В. А. Гильман.** Влияние ионов хлора на электрохимическое и коррозионное поведение циркония 642
- Ю. Б. Падерно и Г. М. Самсонов.** Электрические свойства гексаборидов щелочно-редкоземельных металлов и тория 646
- В. И. Шимулис и В. М. Грязнов.** О подвижности атомов по поверхности кристалла при температуре плавления 648
- Н. В. Григорьева, В. А. Пчелин и П. А. Ребиндер.** О структурно-механических свойствах белковых волокон 889
- Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, А. В. Топчиев, М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов и Б. А. Кренцель.** Катализ на органических полупроводниках, полученных из полиакрилонитрила путем его термической обработки 893
- А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий и Н. В. Николаева-Федорович.** Об адсорбции ионов водорода на отрицательно заряженной границе ртуть — электролит 896
- Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова и Н. Д. Томашов.** Кинетика электродных процессов и механизм саморастворения германия *n*- и *p*-типов с различным удельным сопротивлением 900
- Г. М. Попова, Н. А. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн.** Влияние адсорбированных галогенов на работу выхода электрона из железа 904
- Н. Н. Бахман.** Роль конвективного перемешивания при горении конденсированных смесей 1141
- Н. К. Галкина, Р. Н. Рубинштейн и М. М. Сенявин.** Статика обмена смеси ионов 1144
- М. Г. Гоникберг.** О применении высокого давления для изучения коллективного взаимодействия *r* процесссах полимеризации 1147
- В. Ф. Иванов и З. А. Иофа.** Исследование кинетики электровосстановления железа на капельном ртутном электроде 1149
- Н. М. Померанцев, В. А. Храменков, Л. В. Сумин и А. В. Зимин.** Спектры ядерного магнитного резонанса блученных перфтороктадиена и перфтордодекадиена 1153
- Г. Б. Равич и Ю. Н. Бурцев.** Влияние полиморфизма на теплопроводность 1155
- Викт. И. Спицын, В. А. Пчелкин и И. В. Гончаров.** К вопросу о действии поверхностно-активных веществ на кинетику растворения карбоната кальция в минеральных кислотах 1158
- В. М. Белоусов, Я. В. Гороховатский, М. Я. Рубаник и А. В. Гершинго-на.** Исследование кинетики ката-литического окисления пропилена в акролеин проточно-циркуляционным методом 1396
- В. А. Гейдериш, Я. И. Герасимов и А. В. Никольская.** Термодинамические свойства сплавов системы железо — теллур в твердом состоянии 1399
- В. А. Луненок-Бурмакина, А. П. Потемская и А. И. Бродский.** Исследование механизма анодного образования озона из серноокислотных растворов 1402
- В. А. Мямлин, В. А. Кибардин и Ю. Я. Гуревич.** Влияние магнитного поля на движение частиц в растворах электролитов 1405
- С. С. Новиков и Ю. С. Рязанцев.** Взаимодействие слабых волн давления с фронтом пламени 1409
- Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов и Е. Д. Шукин.** О распространении ртуты по свободной поверхности цинка в связи с изучением адсорбционного понижения прочности 1413
- Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова и Н. С. Докунихин.** Проявление автономии электронных группировок в спектрах люминесценции сложных молекул 1416
- С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Г. В. Эппле и Н. М. Чирков.** Кинетика реакции восстановления дифенил-*m*-толилкарбинола изопропиловым спиртом путем гидридного перехода в системе $H_2SO_4 - H_2O$ 1420

XIV. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- К. К. Андреев и Б. Н. Кондриков.** О горении смесей азидов свинца и жидких нитроэфиров 130
- П. П. Будников, С. М. Рояк и А. М. Дмитриев.** К вопросу о составе вяжущего, твердеющего в условиях высоких температур и давлений 363
- А. Т. Нижник.** Амальгамный метод получения редких рассеянных металлов 366
- Л. Н. Стесик, Л. Н. Акимова и А. Я. Апин.** Определение ширины зоны реакции и параметров детонационной волны сплошного в. в. 369
- А. Я. Апин, И. Д. Костин и Л. Н. Стесик.** Детонация баллистических порохов 652
- Б. С. Светлов и А. Е. Фогельзанг.** О горении стифната свинца 654
- А. Я. Апин, Л. Н. Стесик и Н. С. Шведова.** Ударная адабата баллистического пороха 908
- В. С. Сотников и А. С. Белановский.** Адсорбция ионов некоторых металлов при травлении и промывке германия и кремния 1162
- Е. И. Галант.** К вопросу о координационных числах магния в стекле 1424

XV. ГИДРОЛОГИЯ

- П. Ф. Идзон. Некоторые новые данные
о гидрологической роли леса 911

XVI. ГЕОЛОГИЯ

- М. Н. Грамм, Н. И. Гриднев и
А. Х. Ходжиматов. К генезису кай-
нозойских моласс центральной
части Ферганской впадины (по ма-
териалам глубокого бурения) 135
- Г. В. Дюпина. Споры из фаменских
отложений Урала 139
- И. Ю. Лапкин. К стратиграфии ниж-
ней перми юга Русской платформы 143
- Е. Г. Маев. О проявлении конседи-
ментационной складчатости на дне
южного Каспия 146
- А. А. Никонов. О водно-ледниковых
образованиях и ходе сокращения
материкового оледенения на се-
веро-востоке Фенноскандии 150
- Н. Н. Форш и А. Н. Храмов. Па-
леомагнетизм и палеоклиматы на
Русской платформе в карбоне и
перми 154
- М. Н. Чугаева. Ордовикские отложе-
ния Селенянского кража 158
- Е. Ф. Белевич. Новокаспийские отло-
жения в северо-западной части
предустьевого пространства Волги 373
- Л. Ю. Буданцев и И. Н. Свешникова.
Новые палеоботанические находки
на Западном Шпицбергене 377
- В. П. Гринчук. Предварительные дан-
ные палеоботанического изучения
отложений молодого верхнеплей-
стоценового межледникового на
р. Балазне 380
- А. В. Копелиович, И. Г. Лоджевский
и С. В. Тихомиров. Новые данные
о кристаллическом фундаменте се-
веро-восточного Подмосковья 384
- И. В. Маслова. Результаты спорово-
пыльцевого анализа плиоценовых
отложений Керченского полуострова 387
- В. Н. Мошкин, В. Ф. Зубков и
В. В. Шиханов. Новые данные о воз-
расте джугджурских анортозитов 391
- А. А. Никонов. Различия в динамике и
энергии северного и южного фронтов
скандинавского ледникового по-
крова 394
- А. И. Семенов и Ю. М. Шувалов.
О возрасте Крым-Кудукской интрузии
в Северном Казахстане 397
- М. Н. Чугаева. О палеозойских отло-
жениях Верхнего Половинного
камня (правый берег Колымы)
Ши Ян-шень. Отложения фамен-
ского яруса в районе р. Белеуты
(западная часть Центрального
Казахстана) 403
- В. Ф. Ерохов. Новые данные о со-
ставе продуктов среднемиоценового
вулканизма в Макаровском районе
(о. Сахалин) 657
- Т. А. Ищенко. О находке серднеде-
вонской флоры на южной окраине
Донецкого бассейна 660
- Л. И. Лебедев. К тектоническому строе-
нию Среднего Каспия 663

- Е. Н. Невесский. О послеледниковой
трансгрессии Черного моря 667
- И. С. Старобинец. О наличии нефти
в мезозойских отложениях Западной
Туркмении 671
- Ю. Ф. Чемяков. Неотектоника При-
амурья и смежных территорий (Даль-
ний Восток СССР) 674
- С. М. Андронов. О возрасте ирендык-
ской свиты восточного склона Юж-
ного Урала 915
- И. П. Бузиков и С. В. Обручев.
Новые данные по стратиграфии
протерозоя Тункинских гольцов
Восточного Саяна 919
- П. И. Дорофеев. Новые данные о тре-
тичной флоре из района с. Антро-
пово на р. Тавде 923
- Л. И. Лебедев. Происхождение шельфа
Среднего Каспия 927
- Ф. Мальковский. О положении ураль-
ского яруса Татарии в унифици-
рованной схеме пермских и камен-
ноугольных образований 931
- Л. А. Невеская и Е. Н. Невесский.
О соотношении карагатских и но-
возвксинских слоев в прибрежных
районах Черного моря 934
- А. И. Суворов. Успенско-Актасская
динамопара разломом в Централь-
ном Казахстане 938
- С. М. Андронов. Новые данные по
стратиграфии девонских отложений
восточного склона Южного Урала 1166
- А. А. Арсеньев. О закономерности раз-
мещения кимберлитов в восточной
части Сибирской платформы 1170
- И. Я. Баллах. Проверка возможности
использования сейсмозаведки для
прямых поисков нефтегазовых зале-
жей 1174
- Д. И. Горжевский и Е. М. Лазько.
Монголо-Охотский глубинный
разлом 1177
- С. П. Горшков. Геологический возраст
и палеогеографические особенности
формирования террас среднего те-
чения Енисея 1181
- Н. Н. Карлов. Континентальная ко-
стеносная брекчия с ветрогранни-
ками на южном склоне Украинского
кристаллического щита 1185
- Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова,
К. Г. Шандыба и Д. П. Шапошников.
К вопросу о стратиграфическом под-
разделении таврической формации
Крыма 1188
- С. С. Эллерн и В. М. Винокуров.
О просяках туффитовых пород в
живетских отложениях на юге
Татарии 1192
- Г. Г. Мартинсон. О распространении
меловых пластинчатожаберных рода
Trigonoides в континентальных от-
ложениях Азии 1427

XVII. ГИДРОГЕОЛОГИЯ

- В. Н. Корценштейн. К вопросу о пре-
дельной концентрации растворен-

- ных углеводородов в подземных водах меловых горизонтов Предкавказья в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности мезозойских отложений 162
- И. М. Кисин и И. Н. Степанов.** О содержании твердых минеральных частиц в ледниках Кавказа 1195

XVIII. МИНЕРАЛОГИЯ

- Ю. Ахундов, Х. С. Мамедов и Н. В. Белов.** Кристаллическая структура брандизита 167
- Э. А. Даидбекова и Б. М. Ибрагимова.** Гидротроилит в отложениях ачкагыльского яруса Прикуринской низменности 678
- Т. Б. Здорик, Г. А. Сидоренко и А. В. Быкова.** Новый титаноцирконат кальция — кальцитрит 681
- А. А. Ситнин и Т. Н. Леонова.** О находке стрюверита в экзоконтактных грейзенах одного из гранитных массивов в Восточной Сибири 685
- Л. А. Аникина и Е. С. Макаров.** Элементарная ячейка умохонта $UO_2MoO_4 \cdot 4H_2O$ 942
- Р. П. Тихоненкова и М. Е. Казакова.** Власовит — новый силикат циркония из Ловозерского массива 944
- Ю. Ю. Юрк, Е. Я. Марченко и Е. И. Гончарова.** Бритолит из кристаллических пород Восточного Приазовья (УССР) 947
- В. Р. Влодарская и Г. И. Носов.** О генетическом типе глинистых минералов в девонских и пермотриасовых отложениях Камско-Вятской впадины 1430

XIX. ПЕТРОГРАФИЯ

- Л. Г. Кваша и Г. С. Горшков.** К петрохимии тектитов и земных лав 171
- В. И. Копорулин.** О происхождении цеолитового цемента в песчано-гравийных породах угленосной толщи юго-восточной части Иркутского бассейна 174
- В. Я. Посыльный.** Изменение удельного веса углей в процессе метаморфизма 178
- У. Г. Дистанов.** О составе глинистого материала палеогеновых опок Среднего Поволжья 1198
- В. М. Фридланд.** Два пути формирования конкреций, образующих лагериты 1202
- А. К. Матвеев, Е. Г. Мартынов и Ю. Р. Мазор.** Зональность контактового метаморфизма каменных углей 1434

XX. ЛИТОЛОГИЯ

- Т. Т. Клубова.** О генезисе меловых глин Западно-Сибирской низменности 182
- И. Е. Лескевич и С. В. Савчук.** Каолинит в нижекарбонатных углях Западного Донбасса 1206

- Ю. П. Непрочнов и М. Ф. Михно.** Данные о строении осадочной толщи глубоководной впадины Черного моря в районе г. Сочи 1209
- Д. Г. Панов и М. К. Спичак.** Скорость осадконакопления в Азовском море 1213
- Е. М. Емельянов.** Новые данные по осадкам Средиземного моря 1437
- Н. В. Логвиненко и В. А. Франк-Каменецкий.** Новые данные о так называемом алуштите 1444

XXI. ГЕОХИМИЯ

- В. В. Аверьев, С. И. Набоко и Б. И. Пийп.** Современный гидротермальный метаморфизм в областях активного вулканизма 407
- В. З. Фурсов.** Поиски слепых свинцово-цинковых месторождений по ореолам рассеяния ртути 441
- А. П. Кузнецов.** Материалы по зоогеографии прикамчатских вод Тихого океана и северных Курильских островов 445
- А. П. Виноградов, А. Л. Девириц и Э. И. Добкина.** Увеличение содержания радиоуглерода в результате ядерных взрывов 688
- И. П. Ломашов.** О некоторых закономерностях распределения германия в угленосных отложениях 692
- В. В. Мокиевская.** Марганец в воде Черного моря 1445

XXII. ОКЕАНОЛОГИЯ

- В. А. Ерощев-Шак.** Каолинит в осадках Атлантического океана 695
- Н. Н. Сысоев.** К изучению придонной зоны в океане 698
- В. А. Ерощев-Шак.** Иллит в осадках Атлантического океана 951
- И. В. Шутова-Корж.** Новые данные о распространении малопозвонковой сельди в Баренцевом море 954

XXIII. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- П. А. Попов и К. В. Прохорова.** Морфология спор некоторых современных представителей рода *Osmunda* L. 957

XXIV. ЦИТОЛОГИЯ

- Л. Б. Левинсон и Л. П. Изакова.** Изменение содержания РНК в моторных нервных клетках *Callyphora erythrocephala* в зависимости от различного их функционального состояния 1448

XXV. ГИСТОЛОГИЯ

- К. Г. Щитков.** Гистохимическая характеристика тканей, окружающих метастазы опухоли Броуна-Пирса в печень 185
- В. Б. Иванов.** Применение проционовых красителей в гистохимии 449
- А. А. Милохин.** О новой особой форме интероцепторов пищеварительного тракта 422

- Т. С. Иванова. К афферентной иннервации вегетативных сплетений . . . 701
- Н. Д. Клочков. Изменение эндотелия лимфатических мешков при сокращении подлежащих тканей . . . 1215

XXVI. ГЕНЕТИКА

- Н. Н. Зоз. Изменчивость пырейнопшеничных гибридов под воздействием химических мутагенов . . . 426
- М. А. Махалин. Распознавание полиплоидных растений у злаков по морфологическим признакам . . . 428
- Н. Н. Зоз и Н. П. Дубинин. Химическое получение мутаций у пшеницы . . . 704

XXVII. ЭКОЛОГИЯ

- Л. Л. Численко. О существовании «размерного разрыва» в морской фауне литорали и сублиторали . . . 431
- Н. Н. Карпунина. Динамика содержания каротина у колорадского жука в период имагинальной жизни . . . 961
- Л. З. Родионова. Критические периоды в онтогенезе китайского дубового шелкопряда (*Antheraea pernyi* G.-M.) . . . 964
- А. А. Иноземцев. Воздействие мухоловки-пеструшки *Muscicapa hurreleca* Pall.) на численность ее жертв . . . 1218
- Л. З. Родионова. Изменение чувствительности к высокой температуре в развитии китайского дубового шелкопряда (*Antheraea pernyi* G.-M.) . . . 1222

XXVIII. МИКРОБИОЛОГИЯ

- В. Г. Плакунова. О возможности регулирования pH среды по ходу развития микроорганизмов с помощью ионообменных смол . . . 189
- Н. Б. Заварзина. Литический агент в культурах *Chlorella pyrenoidosa* Pingu . . . 435
- В. К. Ерошин и Н. А. Красильников. Селективное микробиологическое окисление 11-оксигруппы гидрокортизона . . . 968
- Л. А. Шекоян. Степень распространения и динамика изменений в уровнях антител к некоторым типам ЕСНО- и Коксаки-вирусов у здоровых детей . . . 1452

XXIX. БИОФИЗИКА

- В. В. Попов. Деструкция глаза как следствие внутриглазных операций, сделанных после значительного ионизирующего облучения . . . 192
- Г. Е. Фрадкин. Репродукция фага в облученных нежизнеспособных (неделящихся) клетках . . . 196
- В. Е. Холмогоров и А. Н. Теренин. Светоиндуцированный сигнал э. п. р. в кристаллическом хлорофилле в присутствии паров воды . . . 199
- Н. И. Нудин, М. Д. Померанцева и Н. Н. Кузнецова. Сравнение одно-

- кратного и фракционированного воздействия быстрых нейтронов на семенники мыши . . . 438
- Е. А. Пожидаев. Значение гормонов яичника в патогенезе лучевых эмбриопатий у крыс после рентгеновского облучения женских гамет . . . 441
- С. З. Рогинский и С. Э. Шноль. Возможное объяснение аномальных биологических изотопных эффектов, наблюдаемых в D_2O^{16} и H_2O^{18} . . . 707
- А. М. Кузин и Л. М. Крюкова. Мутагенное действие метаболитов, образующихся в облученном растении . . . 970
- А. Ф. Иваницкая и З. Н. Фалеева. Влияние гамма-лучей Co^{60} на эпителий кишечника куриного эмбриона в культуре ткани . . . 1456

XXX. БИОХИМИЯ

- С. А. Бурнашева и М. В. Ефременко. Адениновые нуклеотиды и аденозинтрифосфатазная активность инфузорий вида *Tetrahymena pyriformis* . . . 203
- Н. А. Гумилевская и Н. М. Сисакян. О нуклеотидном составе нуклеиновых кислот некоторых видов насекомых . . . 206
- А. А. Гуревич и Н. А. Голосова. О действии азарции и перекиси водорода на восстановление метгемоглобина . . . 210
- Т. Н. Евреинова, И. М. Давыдова, А. П. Суковер и С. В. Горюнова. Нуклеиновые кислоты термофильной синезеленой водоросли *Mastigocladus laminosus* Cohn . . . 213
- Сюй Тинь-сень и М. И. Лерман. Переаминование между амидами α -амино- и α -кетодикарбоновых кислот . . . 217
- Г. П. Серенков и Э. Пройсер. О взаимосвязи некоторых аминокислот с синтезом кофеина в листьях чая . . . 445
- Ю. Е. Бабская. Влияние гипотермии на внутримолекулярную перестройку белка . . . 710
- В. Н. Букин и Г. В. Мантрова. Влияние антагонистов пиридоксина на биосинтез витамина B_{12} и порфиринов пропионовокислыми бактериями . . . 713
- В. П. Слободская и А. Г. Пасынский. Концентрационная зависимость активности ферментов в связи с их поведением в коацерватах . . . 715
- В. И. Воробьев. О некоторых новых аспектах механохимических явлений . . . 792
- Е. Н. Мухин и Е. Г. Салькова. О биосинтезе хлорофилла в запасающих органах растений в связи с действием ионизирующей радиации . . . 976
- О. Н. Савельева и Б. А. Рубин. К биохимии гриба *Phytophthora infestans* . . . 980
- В. А. Белицер и О. В. Лобачевская. Частичное превращение сульфгидрильных групп овальбумина во внутримолекулярные дисульфидные связи . . . 1226
- С. С. Василейский. Хроматографическое изучение диализируемого гемопозитического фактора желудка . . . 1460

И. Д. Иванов. Полярнографическая волна и энзиматическая активность протеиназ	1463
В. А. Яковлев и Е. В. Розенгарт. Моделирование эстеразного действия	1467

XXXI. ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. А. Гаврилюк. Формирование цветка у некоторых растений юго-востока Чукотки	448
И. В. Карманова. Особенности семенного и вегетативного возобновления на вырубках таежной зоны	451
Р. К. Саяев. О влиянии корней взрослых деревьев сосны на молодые сеянцы при близком произрастании	719
В. И. Свиначев. Взаимоотношения между основными и подсаженными растениями в посевах кукурузы	722
В. Е. Рудаков. Прирост деревьев и элементы климата	984

XXXII. ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. Б. Батыгина. Изменение мужских гамет в ходе оплодотворения у пшениц	220
--	-----

XXXIII. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. В. Лебедев и Н. С. Мельник. Влияние азота и интенсивности света на кущение и продуктивность тимOFFейки луговой (<i>Phleum pratense</i> L.)	224
Н. П. Кораблева. Действие облучения на анатомо-физиологические особенности точек роста клубней картофеля	454
А. И. Коровин, З. Ф. Сычева и З. А. Быстрова. Влияние температуры почвы на усвоение растениями фосфора	458
А. М. Синюхин и Я. Столярек. Изменение ритмических колебаний биопотенциалов в онтогенезе колеоптиля кукурузы	725
В. В. Пиневич и Н. Н. Верзилин. Влияние гидразида малеиновой кислоты на некоторые протококковые водоросли	1230
В. И. Свиначев. Особенности формирования и развития корневых систем у кукурузы, сои и арбузов при посеве гнездовым способом	1433
Т. А. Данилова и Е. Н. Давыдова. О действии кобальта на растения	1470

XXXIV. ФИТОПАТОЛОГИЯ

Э. И. Слепян. Типы почковых терат, вызываемых членистоногими, и их структурные различия	228
А. М. Вовк и Г. С. Никифорова. Вирус некроза огурца в электронном микроскопе	462
В. Л. Рыжков и Н. К. Марченко. Об обратимости подавления размножения вируса мозаичной болезни табака (ВМТ) в табачных листьях	986

XXXV. ЗООЛОГИЯ

М. И. Константинова. Формирование мускулатуры в процессе морфогенеза <i>Harmothoe imbricata</i> L. (<i>Polychaeta</i>)	232
З. С. Кауфман. Строение стигм <i>Scolopendridae</i>	464
А. И. Иванов. К биологии некоторых амфипод Черного моря	728
Л. И. Москалев. Погонофоры в Баренцевом море	730
С. Н. Уломский. Редкий случай гермафродитизма у <i>Eudiaptomus graciloides</i> (Lill.) (Crustacea, Copepoda) из Камского (Пермского) водохранилища	732
А. В. Янковский. Процесс конъюгации у редкой солоноватоводной парамеции <i>Paramecium woodruffi</i>	989
Ю. Н. Наточин, В. В. Хлебович и Т. В. Крастинская. Сукциндегидраза в транспортирующих натрий органах беспозвоночных животных	1474

XXXVI. МОРФОЛОГИЯ

П. М. Мажуга. Пластичность кровеносного русла синовиальной оболочки в связи с различной функцией суставов	1237
---	------

XXXVII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Ван Сю-би. Восстановление мышц, пораженных рентгеновскими лучами, в условиях пересадки измельченной мышечной ткани	735
А. А. Войткевич. Гуморальное влияние нейросекрета преоптических ядер на метаморфоз личинок амфибий	1477
И. С. Даревский. Об эволюции срастания век у ящериц	1477
Ю. А. Федоров. Влияние фосфорно-кальциевых и фтористых соединений на экспериментальный кариес зубов у белых крыс	1481

XXXVIII. ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. М. Медведева. К вопросу о происхождении хоан амфибий	468
В. Д. Ильичев. К морфологии и функции лицевого диска птиц	1241
В. Д. Ильичев. Морфо-функциональные особенности наружного уха птиц, ведущих сумеречный и ночной образ жизни	1485

XXXIX. ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. Винников и М. М. Соколова. Сорбция витального красителя волосковыми клетками кортиева органа улитки морской свинки в условиях относительного покоя и звукового воздействия	236
--	-----

Д. В. Юир, В. Попл и Д. М. Росс. Сульфгидрильные группы и нервно-мышечная активность у беспозвоночных	240
А. А. Гюрджян. Новые данные о физиологии свето- и цветочувствительности глаза, полученные в опытах с действием сантонина	472
И. В. Скородумова. Морфологические изменения при дизентерийной интоксикации у животных разных типов нервной системы	476
В. Л. Цатуров. Реакция сосудов скелетной мускулатуры и тонкого кишечника при раздражении пресорного отдела бульбарного вазомоторного центра	480
Р. А. Дуринян. Аfferентные пути тазового нерва в задних столбах спинного мозга кошки	739
Д. Ф. Плечитый, В. А. Кацитадзе и А. М. Монаенков. Новые данные о скорости накопления столбнячного антитоксина в крови обезьян после ревакцинации	743
Д. Ф. Плечитый, А. С. Лабинская и В. А. Кацитадзе. Суммация антигенных раздражений в микроинтервалах времени при вакцинации животных сорбированным столбнячным анатоксином	993
Ю. С. Чечулин. Вазомоторная активность сосудов сердца и ее нарушения	996
Г. А. Наследов. Влияние симпатиче-	

ского нерва на потенциал двигательной концевой пластинки	1245
--	------

XL. ЭМБРИОЛОГИЯ

А. Л. Падучева. Изучение с помощью меченой серы роста шерсти у ягнят в утробном периоде и после рождения	184
И. П. Арман и А. А. Нейфах. Радиационное исследование морфогенетической функции ядер в раннем развитии осетровых рыб	745
О. Ф. Сакун. Состояния нуклеолярного аппарата осцитов костистых рыб в период, предшествующий мейотическим делениям	749
С. Г. Соин и Ж. А. Черняев. О развитии перибластического синуса у эмбрионов лососевидных и некоторых других костистых рыб	1249

XLI. ПАРАЗИТОЛОГИЯ

А. М. Лопухина. Влияние <i>Triaenophorus nodulosus</i> Pallas (Cestoda, Pseudophyllidae) на сеголетков радужной форели	244
О. П. Кулаковская и Р. А. Кротас. О <i>Khavia sinensis</i> Hsü (Caryophyllaeidae, Cestoda)—паразите, завезенном с Дальнего Востока в карповые хозяйства западных областей СССР	1253

1245

184

745

249

244

553

Аверьев В. В. XXI, 407
 Адирович Э. И. VIII, 1335
 Акбаев А. XII, 1364
 Акимов И. А. XIII, 624
 Акимова Л. Н. XIV, 369
 Алексеева Е. А. XII, 1361
 Андреев К. К. XIV, 130
 Андронов С. М. XVI, 915, 1166
 Аникина Л. И. XVIII, 942
 Апин А. Я. XIV, 369, 652, 908
 Апинитис С. К. XII, 882
 Арбузов А. Е. XII, 862
 Арбузов Б. А. XII, 589, 855
 Арбузов Ю. А. XII, 1106
 Арен А. К. XII, 1110
 Арешкин Г. Я. I, 9
 Арман И. П. XL, 745
 Арнольд В. И. I, 255
 Арсеньев А. А. XVI, 1170
 Ахрем А. А. XII, 1113
 Ахундов Ю. XVIII, 167

Бабич В. М. I, 1263
 Бабская Ю. Е. XXX, 710
 Баврин И. И. I, 495
 Багдоев А. Г. III, 807
 Бажин Н. М. XII, 1370
 Базилевич В. В. XII, 1381
 Бакельман И. Я. I, 1007
 Баландин А. А. XIII, 628
 Баллах И. Я. XVI, 1174
 Батуев М. И. XII, 1113
 Батыгина Т. Б. XXXII, 220
 Бахман Н. Н. XIII, 1141
 Белановский А. С. XIV, 1162
 Белевич Е. Ф. XVI, 373
 Белицер В. А. XXX, 1226
 Белов Н. В. XVIII, 167
 Белова Е. К. IX, 68
 Белоусов В. М. XIII, 1396
 Бельский И. Ф. XII, 331, 622

Берг Л. Г. XIII, 681
 Березин Ф. А. VII, 311; I, 1011
 Беридзе Д. К. VIII, 315
 Бирман М. III, 761
 Бовди А. А. I, 1267
 Бойкова А. И. XII, 882
 Болотич И. П. XIII, 126
 Болотникова Т. Н. XII, 1370
 Борисова Л. А. XIII, 631
 Бороздин К. В. I, 1270
 Бравинский В. Г. IX, 557
 Бродский А. И. XIII, 1402
 Буданцев Л. Ю. XVI, 377
 Будников Г. К. XII, 862
 Будников П. П. XIV, 363
 Бузиков И. П. XVI, 919
 Букин В. Н. XXX 713
 Булавский В. А. I, 258
 Бурнашева С. А. XXX, 203
 Бурцев Ю. Н. XIII, 1155
 Бурштейн Р. X. XIII, 904
 Быкова А. В. XVIII, 681
 Быстрова З. А. XXXIII, 458

Вавилов Б. Т. VIII, 51
 Вайнштейн Э. Е. XII, 1117
 Ван Сю-би XXXVII, 735
 Ванга Г. Я. XII, 1110
 Варганова С. В. I, 499
 Василейский С. С. XXX, 1460
 Васильев Ю. Л. I, 13
 Васильева Т. Т. XII, 1385
 Вашарин А. А. I, 1015
 Венков Б. Б. I, 1019, 1274
 Вентер К. К. XII, 83
 Вентцель А. Д. I, 17
 Вергунас Ф. И. IX, 560
 Верзилин Н. Н. XXX, 1230
 Веселый И. XII, 1393
 Вилькер Д. С. IV, 48
 Винников Я. А. XXXIX, 236

Виноградов А. П. XXI, 688
 Виноградова В. С. XII, 855
 Винокуров В. М. XVI, 1192
 Вишик М. И. I, 502
 Влодарская В. Р. XVIII, 1430
 Вовк А. М. XXXIV, 462
 Воеводский В. В. XII, 1370
 Волков И. В. IX, 840
 Волкова М. А. XII, 599
 Волосов В. М. I, 21 1022
 Воробьев А. А. VIII, 54
 Воробьев В. И. XXX, 972
 Ворожцов Н. Н. XII, 866
 Вязанкин Н. С. XII, 618
 Габриэльян Е. Г. XII, 99
 Гаврилов В. I, 1278
 Гаврилюк В. А. XXXI, 448
 Гавурин М. К. I, 261
 Галант Е. И. XIV, 1424
 Галкин А. А. VIII, 549
 Галкина Н. К. XIII, 1144
 Гамали И. В. XII, 335
 Гарновский А. Д. XII, 1374
 Гатилов Ю. Ф. XII, 91
 Гейдехер В. А. XIII, 1399
 Гейдехер М. А. XIII, 893
 Гейсберг С. П. I, 265
 Гельман И. В. I, 764
 Гельфанд И. М. II, 295
 Гельфман М. И. XII, 87, 597
 Герасимов Я. И. XIII, 1399
 Герович М. А. XIII, 634
 Гершингорина А. В. XIII, 1396
 Гершман Б. Н. VIII, 822
 Гиллер С. А. XII, 83
 Гильм Камай XII, 91
 Гильман В. А. XIII, 642
 Гладышев Г. П. XIII, 113
 Гладышев Е. Г. I, 1026
 Гладшко В. П. I, 1280
 Голосова Н. А. XXXI, 210
 Голубцова Р. Б. XII, 593, 859
 Гольдберг А. А. I, 1030
 Гомон Г. О. XI, 852
 Гоникберг М. Г. XII, 609; XIII, 1147
 Гончаров И. В. XIII, 1158
 Гончарова Е. И. XVIII, 947

Горжевский Д. И. XVI, 1177
 Горохов Л. Н. XIII, 634
 Гороховатский Я. В. XIII, 1396
 Горшков Г. С. XIX, 171
 Горшков С. П. XVI, 1181
 Горюнов Ю. В. XIII, 1413
 Горюнова С. В. XXX, 213
 Гохберг И. Ц. I, 1034
 Гохштейн А. Я. XIII, 345
 Грамм М. Н. XVI, 135
 Григоревский В. М. X, 572
 Григорьева Н. В. XIII, 889
 Гриднев Н. И. XVI, 135
 Гринберг А. А. XII, 87; 597
 Гричук В. П. XVI, 380
 Гродзовский Г. Л. I, 1082
 Грум-Гржимайло Н. В. XII, 599

Грушин В. В. I, 768
 Грязнов В. И. XIII, 648
 Гумилевская Н. А. XXX, 206
 Гуревич А. А. XXX, 210
 Гуревич Ю. Я. XIII, 1405
 Гюрджян А. А. XXXIX, 472
 Давидович Я. Г. IX, 841
 Давыдов Б. Э. XIII, 893
 Давыдова Е. Н. XXXIII, 1470
 Давыдова И. М. XXXI, 213
 Дайдбекова Э. А. XVIII, 678
 Далецкий Ю. Л. I, 268
 Данилов А. Д. X, 1098
 Данилов В. Л. III, 299
 Данилова Т. А. XXXIII, 1470
 Даревский И. С. XXXVII, 1477

Девирц А. Л. XXI, 688
 Дезин А. А. I, 1038
 Дембицкий А. XII, 1357
 Дикий М. А. XII, 1137
 Дистанов У. Г. XIX, 1198
 Дмитриев А. М. XIV, 363
 Добкина Э. И. XXI, 688
 Добросельская Н. П. XIII, 628

Докукина Е. С. XIII, 893
 Докунихин Н. С. XIII, 1416
 Домбровская Н. С. XII, 1361
 Домбровский В. А. VI, 814
 Дорофеев П. И. XVI, 923
 Дрегерис Я. Я. XII, 1110
 Дрозд В. Н. XII, 102
 Дроздов Н. С. XIII, 349; XII, 603

Дружинин И. Г. XII, 1364
 Дубинин Н. П. XXVI, 704
 Дуринян Р. А. XXXIX, 739
 Дьячковская О. С. XII, 618
 Дынкин Е. Б. I, 1042
 Дюбюк П. Е. I, 506
 Дюпина Г. В. XVI, 139

Евреинова Т. Н. XXX, 213
 Евстафьев В. П. XII, 1381
 Егорова Г. М. XII, 1381
 Емельянов Е. М. XX, 1437

* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.

Епифанов Г. И. IX, 568
Еремин И. И. I, 772
Ерохов В. Ф. XVI, 657
Ерошин В. К. XXVIII, 968
Ерошев-Шак В. А. XXII, 695, 951
Есилов В. Ф. IX, 840
Ефимов Н. В. I, 25, 509
Ефременко М. В. XXX, 203

Жданов Ю. А. XII, 333

Заварзина Н. Б. XXVIII, 435
Здорик Т. Б. XVIII, 681
Зельцер Г. И. VIII, 1339
Зимин А. В. XIII, 1153
Знаменский Г. Н. XII, 335
Зоз Н. Н. XXVI, 426, 704
Зубков В. Ф. XVI, 391

Ибрагимов И. А. I, 1046
Ибрагимова Б. М. XVIII, 678

Иваницкая А. Ф. XXIX, 1456
Иванов А. И. XXXV, 728
Иванов В. Б. XXV, 419
Иванов В. Ф. XIII, 1149
Иванов И. Д. XXX, 1463
Иванов Ю. Н. I, 1082
Иванов-Холодный Г. С. X, 327

Иванова Т. С. XXV, 701
Идзон П. Ф. XV, 911
Иевиньш А. Ф. XII, 882
Изакова Л. П. XXIV, 1448
Ильин В. А. I, 28, 272
Ильин В. П. I, 1283
Ильичев В. Д. XXXVIII, 1241, 1485
Иноземцев А. А. XXVII, 1218

Инькова Е. Н. 597
Иофа З. А. XIII, 1149
Исаев И. С. XII, 866
Исаева З. Г. XII, 589
Истомин В. Г. X, 1102
Ищенко Т. А. XVI, 660

Каганович Р. И. XIII, 634
Казакова З. И. XII, 606
Казакова М. Е. XVIII, 944
Калинина И. Д. XII, 873
Каменецкая Д. С. XII, 94
Камынин Л. И. I, 1049
Капилевич М. Б. I, 1053, 1287
Каплан Е. П. XII, 606
Карацуба А. А. I, 513
Карлов Н. Н. XVI, 1185
Карманова И. В. XXXI, 451

Карпова Г. В. XVI, 1188
Карпунина Н. Н. XXVII, 961

Катаева Н. А. XIII, 359
Кауфман З. С. XXXV, 464
Кациатадзе В. А. XXXIX, 743, 993

Кваша Л. Г. XIX, 171
Кибардин В. А. XIII, 1405
Кириллов А. А. I, 276
Кирышкин А. А. XII, 1106
Киселев А. В. XIII, 638

XIV

Кисин И. М. XVII, 1195
Китаев Ю. П. XII, 862
Китаева В. Ф. VIII, 1091
Китайгородский А. И. XIII, 116

Клочков Н. Д. XXV, 1215
Клубова Т. Т. XX, 182
Кнунянц И. Л. XII, 1121
Ковалев Ю. Н. XII, 338
Когарко Б. С. III, 1331
Колосов М. Н. XII, 1106
Колотыркин Я. М. XIII, 642
Комар А. П. VIII, 54
Комник Ю. Ф. IX, 68
Кондратьев В. Н. XIII, 120
Кондриков Б. Н. XIV, 130
Константинова М. И. XXXV, 232

Конторович В. М. X, 576
Копелев Ю. Ф. XII, 1117
Копелиович А. В. XVI, 384
Копорулин В. И. XIX, 174
Коптюг В. А. XII, 866
Кораблева Н. П. XXXIII, 454

Корнилов И. И. XII, 599
Коробейник Ю. Ф. I, 499
Коровин А. И. XXXIII, 458
Королев В. А. VIII, 54
Корольченко Г. А. XII, 333
Корценштейн В. Н. XVII, 162

Коршак В. В. XII, 1370
Кост В. Н. XII, 341, 1133, 1385

Костин И. Д. XIV, 652
Котляр Б. И. XII, 1117
Котон М. М. XII, 1368
Коутецки Я. XIII, 638
Кочеткова Н. С. XII, 1370
Кошкин В. М. IX, 68
Кравцов Д. Н. XII, 614
Красильников Н. А. XXVIII, 968

Красносельский М. А. I, 1007
Крейн М. Г. I, 1034
Кренцель Б. А. XIII, 893
Крестинская Т. В. XXXV, 1474

Крит Н. А. XII, 1377
Кротас Р. А. XLI, 1253
Кротов В. Ф. I, 31
Крымский Г. Ф. X, 844
Крюкова Л. М. XXIX, 970
Кузин А. М. XXIX, 970
Кузнецов А. П. XXI, 415
Кузнецов В. И. XII, 869
Кузнецова Н. Н. XXXIX, 438
Кузьмин А. И. X, 844
Кулаковская О. П. XLI, 1253
Куликовский А. Г. III, 810
Курсанов Д. Н. XII, 96

Лабинская А. С. XXXIX, 993
Лаврухина А. К. VIII, 551, 826

Ладиков Ю. П. III, 303
Лазько Е. М. XVI, 1177
Ланшина Л. В. VIII, 830
Лапки И. Ю. XVI, 143
Лебедев Л. И. XVI, 663, 927
Лебедев П. В. XXXIII, 224

Левин Ю. И. I, 1295
Левинсон Л. Б. XXIV, 1448
Левицкий И. И. XII, 609
Леонова Т. Н. XVIII, 685
Лерман М. И. XXX, 217
Лескевич И. Е. XX, 1206
Ли Гуан-лиан XII, 876
Лизоркин П. И. I, 1015
Линник Ю. В. I, 1299
Лифшиц И. М. VIII, 553
Лобачевская О. В. XXX, 1226
Логвиненко Н. В. XVI, XX, 1441

Лоджевский И. Г. XVI, 384
Ломашов И. П. XXI, 692
Лопухина А. М. XLI, 244
Лукин А. М. XII, 873
Луненок-Бурмакина В. А. XIII, 1402
Лямшев Л. М. VIII, 1343

Маев Е. Г. XVI, 146
Мажуга П. М. XXXVI, 1237
Мазитов Ю. А. XIII, 634
Мазор Ю. Р. XIX, 1434
Мазья В. Г. I, 1057
Макаров Е. С. XVIII, 942
Макаров С. З. XII, 612
Маленков Г. Г. XI, 1354
Малкин Г. М. IX, 560
Мальковский Ф. XVI, 931
Мальцев А. А. XIII, 123
Малышева Т. В. VIII, 551
Малютов М. Б. I, 1042
Мамедов Х. С. XVIII, 167
Мантрова Г. В. XXX, 713
Мартинсон Г. Г. XVI, 1427
Мартиросян Г. Т. XII, 1129
Мартынов Е. Г. XIX, 1434
Марченко Е. Я. XVIII, 947
Марченко Н. В. I, 515
Марченко Н. К. XXXIV, 986
Масленикова В. Н. I, 1049
Маслова И. В. XVI, 387
Матвеев А. К. XIX, 1434
Матвеев В. К. XIII, 123
Матвеева А. Д. XII, 1113
Матевосян Р. О. XII, 99
Матеранская Н. П. XII, 603
Материкова Р. Б. XII, 1370
Махалин, М. А. XXVI, 428
Медведева И. М. XXXVIII, 468

Мельник Н. С. XXXIII, 224
Милохин А. А. XXV, 422
Минкин В. И. XII, 1374
Мительман Б. И. IV, 48
Митягин Б. С. I, 519
Михайленко И. Е. XIII, 628
Михно М. Ф. XX, 1209
Мокиевская В. В. XXI, 1445
Молчанов В. А. VIII, 58
Монаенков А. М. XXXIX, 743
Москалев Л. И. XXXV, 730
Мошкин В. Н. XVI, 391
Мусаелян Ш. А. X, 72
Мухин Е. Н. XXX, 976
Мямлин В. А. XIII, 1405

Набережных В. П. VIII, 549
Набоко С. И. XXI, 407
Набутовский В. М. VIII, 553

- Назарова Н. М. XII, 1125
 Наймарк М. А. I, 278
 Наследов Г. А. XXXIX, 1245
 Наточин Ю. Н. XXXV, 1474
 Невесская Л. А. XVI, 934
 Невесский Е. Н. XVI, 667, 934
 Нейфах А. А. XL, 745
 Непрочнов Ю. П. XX, 1209
 Нерсисян Э. М. III, 807
 Несмеянов А. Н. XII, 102, 341, 614, 885, 1129, 1370, 1385
 Несмеянов Ник. А. XII, 106
 Нестеров С. В. I, 1309
 Нечипорук Э. И. II, 1078
 Нижник А. Т. XIV, 366
 Никифорова Г. С. XXXIV, 462
 Николаева-Федорович Н. В. XIII, 896
 Никольская А. В. XIII, 1399
 Никольский А. А. III, 537
 Никонов А. А. XVI, 150, 394
 Новиков С. С. XIII, 1409
 Носов Г. И. XVIII, 1430
 Нуждин Н. И. XXXIX, 438
 Обручев С. В. XVI, 919
 Овчинников Ю. А. XII, 1106
 Одабашян Г. В. XII, 338
 Олейник О. А. I, 523
 Осипов А. И. VIII, 833
 Осипов М. В. IX, 557
 Осипов О. А. XII, 1374
 Павлов Н. Н. IX, 319
 Падерно Ю. Б. XIII, 646
 Падучева А. Л. XL, 484
 Паламодов В. П. I, 774
 Палатник Л. С. IX, 68
 Палеолог Е. Н. XIII, 900
 Панов Д. Г. XX, 1213
 Парийский Ю. Н. VI, 49, 307
 Паскал Г. IV, 541
 Пасынский А. Г. XXX, 715
 Перцов Н. В. XIII, 1413
 Петрий О. А. XIII, 896
 Петров А. Д. XII, 111, 338, 606, 876
 Пийп Б. И. XXI, 407
 Пивневич В. В. XXXIII, 1230
 Плаксин И. Н. XII, 880
 Плакунова В. Г. XXVIII, 189
 Плещитый Д. Ф. XXXIX, 743, 993
 Плисс В. А. I, 1060
 Плишкин Ю. М. IX, 564
 Плоткин Б. И. I, 1303
 Погорелов А. В. I, 35, 282, 1307
 Пожидаев Е. А. XXIX, 441
 Позняк Э. Г. I, 25, 509
 Полежаева Н. А. XII, 855
 Полякова А. Л. VIII, 1347
 Померанцев Н. М. XIII, 1153
 Померанцева М. Д. XXXIX, 438
 Пономаренко В. А. XII, 338
 Попл В. XXXIX, 240
 Попов В. В. XXIX, 192
 Попов П. А. XXIII, 957
 Попова Г. М. XIII, 904
 Постовский И. Я. XII, 99
 Посыльный В. Я. XIX, 178
 Потемская А. П. XIII, 1402
 Происсер Э. XXX, 445
 Прохорова К. В. XXIII, 957
 Пчелин В. А. XIII, 889, 1158
 Пшеничнов Е. А. XIII, 352
 Пылаева Е. Н. XII, 599
 Рабинович Ю. Л. I, 1309
 Равдель Г. А. XII, 1377
 Равич Г. Б. XIII, 1155
 Разуваев Г. А. XII, 618
 Раковский Э. Е. VIII, 826
 Раскин В. Ф. VIII, 64
 Рафиков С. Р. XIII, 113
 Ребиндер П. А. XIII, 889
 Редозубова О. С. I, 284
 Рогинский С. З. XXXIX, 706; XIII, 893
 Родионова Л. З. XXVII, 964, 1222
 Розенберг Г. Д. IV, 48
 Розенгарт Е. В. XXX, 1467
 Ройх И. Л. XIII, 126
 Росс Д. М. XXXIX, 240
 Ростовцев Н. М. IX, 568
 Рояк С. М. XIV, 363
 Рубаник М. Я. XIII, 1396
 Рубин Б. А. XXX, 980
 Рубинштейн Р. Н. XIII, 1144
 Рудаков В. Е. XXXI, 984
 Рыжков В. Л. XXXIV, 986
 Рязанцев Ю. С. XIII, 1409
 Савельева О. Н. XXX, 980
 Савчук С. В. XX, 1206
 Сазонова В. А. XII, 102
 Сакун О. Ф. XL, 749
 Салькова Е. Г. XXX, 976
 Саляев Р. К. XXXI, 719
 Самитов Ю. Ю. XII, 589
 Самсонов Г. В. XIII, 646
 Сахаров М. М. XIII, 893
 Светлов Б. С. XIV, 476
 Свешникова И. Н. XVI, 377
 Свиначев В. И. XXXI, 722, XXXIII, 1233
 Семенов А. И. XVI, 397
 Семилетов С. А. XI, 584
 Сенявин М. М. XIII, 1144
 Серенков Г. П. XXX, 445
 Сеткина В. Н. XII, 96
 Сидоренко Г. А. XVIII, 681
 Симонов А. М. XII, 1374
 Синюков Н. С. I, 1312
 Синюхин А. М. XXXIII, 725
 Сирота А. И. I, 1063
 Сисакян Н. М. XXX, 206
 Ситин А. А. XVIII, 685
 Скляренко Е. Г. I, 39
 Скородумова И. В. XXXIX, 476
 Скульский И. А. XIII, 356
 Скуратов С. М. XII, 109
 Слепченко И. Ф. XII, 880
 Слепян Э. И. XXXIV, 228
 Слободская В. П. XXX, 715
 Слуцкий А. А. VIII, 553
 Смрт Й. XII, 1393
 Смолдырев А. Е. IV, 545
 Соболев Н. Н. VIII, 1091
 Соболев С. Л. I, 527, 778
 Соин С. Г. XL, 1249
 Соковнин Е. И. XII, 612
 Соколов Н. Д. XIII, 352
 Соколова Е. Б. XII, 111
 Соколова М. М. XXXIX, 236
 Соловьев В. Г. VIII, 1350
 Соркин Ю. И. II, 804
 Сосин С. Л. XII, 1370
 Сотников В. С. XIV, 1162
 Спицын В. И. XIII, 628, 1158
 Спичак М. К. XX, 1213
 Станевич А. Е. VIII, 60
 Старик И. Е. XIII, 356
 Старобинец И. С. XVI, 671
 Старчик Л. П. XII, 880
 Стендер В. В. XII, 335
 Степанов Б. И. VIII, 836
 Степанов Б. М. VII, 818
 Степанов И. Н. XVII, 1195
 Стесик Л. Н. XIV, 369, 652, 908
 Стеценко В. Я. I, 1067
 Стечкин Б. С. I, 287
 Стечник С. Б. I, 287
 Столярек Я. XXXIII, 725
 Струнин Б. Н. XII, 106
 Су Хун-гуй VIII, 826
 Суворов А. И. XVI, 938
 Суковер А. П. XXX, 213
 Сумарокова Т. XII, 1357
 Сумин Л. В. XIII, 1153
 Сумм Б. Д. XIII, 1413
 Сысоев Н. Н. XXII, 698
 Сычева З. Ф. XXXIII, 458
 Сюй Тин-сень XXX, 217
 Тайков Л. В. I, 782
 Тан Чжэнь I, 4071
 Татевский В. М. XIII, 123
 Тверская Л. В. VIII, 1095
 Тельковский В. Г. VIII, 58
 Теренин А. Н. XXIX, 199
 Тигер Р. П. XIII, 1420
 Тиман М. Ф. I, 1074
 Тихомиров С. В. XVI, 384
 Тихоненкова Р. П. XVIII, 944
 Токарев В. В. I, 1082
 Томашов Н. Д. XIII, 900
 Топчиев А. В. XIII, 893; XII, 1381
 Торопов Н. А. XII, 882
 Тропольская Т. В. XII, 862
 Трофимов В. Н. I, 531
 У Гуань-ли XII, 111
 Уломский С. Н. XXXV, 732
 Ульянов П. Л. I, 786
 Ульянова Е. С. XII, 869
 Усанович М. XII, 1357
 Усольцев Л. П. I, 1315
 Ушаков И. В. I, 1319
 Фаддеев Л. Д. I, 1011
 Фаермарк Д. С. I, 291
 Фалева З. Н. XXIX, 1456
 Фастов Н. С. IX, 323
 Федоров Ю. А. XXXVII, 1481
 Федотова А. З. XIII, 900
 Фельдман М. Р. V, 1086

Фиалков А. С. IX, 841
 Флоринский Ф. С. XII, 1368
 Фогельзанг А. Е. XIV, 654
 Форш Н. Н. XVI, 154
 Фрадкин Г. Е. XXIX, 196
 Франк-Каменецкий В. А. XX,
 Фрейдлин Л. Х. XII, 1125
 Фрейдина Р. Х. XII, 341,
 885, 1129, 1385
 Фридланд В. М. XIX, 1202
 Фролик З. I, 533, 790
 Фрумкин А. Н. XIII, 896
 Фурсов В. З. XXI, 411
 Хавинсон С. Я. I, 793
 Халилов З. И. I, 797
 Харин А. Н. XIII, 359
 Хахлова Н. В. XII, 1361
 Хельмут Кох I, 1291
 Хладек С. XII, 1393
 Хлебович В. В. XXXV, 1474
 Ходжиматов А. Х. XVI,
 135
 Хойнацкий С. VIII, 826
 Холмогоров В. Е. XXIX, 199
 Хорлина М. Я. XII, 341, 1133
 Хотин Б. А. VIII, 551
 Храмов А. Н. XVI, 154
 Храмченков В. А. XIII, 1153
 Хузурбазар М. Ш. I, 42
 Цао-И XII, 885
 Цатуров В. Л. XXXIX, 480
 Цетлин М. Л. II, 295
 Цзэн Цин-цунь X, 76

Чарный И. А. IV, 48
 Чебурков Ю. А. XII, 1121
 Чемеков Ю. Ф. XVI, 674
 Чернецкий В. П. XII, 1393
 Чернышов Е. А. XII, 876
 Черняев Ж. А. XL, 1249
 Чечулин Ю. С. XXXIX, 996
 Чибрикин В. М. XII, 1370
 Чижек И. XIII, 638
 Чирков А. К. XII, 99
 Чирков Н. М. XIII, 1420
 Численко Л. Л. XXVII,
 431
 Чичеров В. М. VIII, 58
 Членов И. Е. XII, 111
 Чугаева М. Н. XVI, 158
 Чугаева М. Н. XVI, 400
 Чудаков М. И. XII, 1389
 Чуковская Е. Ц. XII, 885
 Шагисултанова Г. А. XII, 597
 Шаманский В. Е. I, 1323
 Шандыба К. Г. XVI, 1188
 Шапошников Д. П. XVI, 1188
 Шафер Г. В. X, 844
 Шафер Ю. Г. X, 844
 Шахпаронов М. И. VIII, 315,
 830
 Шведов Н. С. XIV, 908
 Шекоян Л. А. XXVIII, 1452
 Шемякин М. М. XII, 1106, 1377
 Ши Ян-шень XVI, 403
 Шигорин Д. Н. XIII, 1416
 Шимулис В. И. XIII, 648
 Шифрин К. С. VIII, 64

Шиханов В. В. XVI, 391
 Шишмарев И. А. I, 45
 Шноль С. Э. XXIX, 706
 Шорм Ф. XII, 1393
 Шрейнер Л. А. IX, 319
 Штехер С. М. XII, 109
 Шувалов Ю. М. XVI, 397
 Шуйкин Н. И. XII, 331, 622
 Шулейкин В. В. X, 848
 Шуляк Б. А. X, 580
 Шумский П. А. X, 79
 Шур М. Г. I, 800
 Шурмовская Н. А. XIII, 904
 Шутова-Корж И. В. XXII,
 954
 Щebetковский В. Н. XIII,
 356
 Щеглов П. В. IX, 840
 Щеглова Н. А. XIII, 1416
 Щепеткова Л. А. XII, 618
 Щитков К. Г. XXV, 185
 Шукин Е. Д. XIII, 1413
 Щукина Л. А. XII, 1377
 Эллери С. С. XVI, 1192
 Энтелис С. Г. XIII, 1420
 Эппле Г. В. XIII, 1420
 Юир Д. В. XXXIX, 240
 Юрженко Т. И. XII, 1137
 Юрк Ю. Ю. XVIII, 947
 Яковлев В. А. XXX, 1467
 Янковский А. В. XXXVI, 989
 Ярославский Н. Г. VIII, 60
 Ясинская Е. У. I, 1327